

---

# **Synthese, Charakterisierung und Applikation von Ti-substituierten Hexaferriten**

---

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur  
(Dr.-Ing.)**

vorgelegt der  
Fakultät für Maschinenbau der  
Technischen Universität Ilmenau

von Frau

**M. Sc. Pamela Quiroz Peñaranda**

1. Gutachter: Dr.-Ing. B. Halbedel
2. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h. c. P. Schaaf
3. Gutachter: Prof. Dr. J. Rueda Sanchez

Tag der Einreichung: 02.10.2018

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 31.01.2019



## Danksagung

Zuerst möchte ich mich bei meinem Betreuer Herrn Dr.-Ing. B. Halbedel für die Bereitstellung des hochinteressanten Themas, für die hilfreiche Unterstützung, für die Geduld, für die viele fachliche anregende Diskussionen und die stets sehr angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Weiterhin danke ich Frau Univ. Prof. Dr.-Ing. habil. Edda Rädlein für die Ermöglichung dieser Promotion im Fachgebiet Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe an der Technischen Universität Ilmenau.

Ein ganz besonderer Dank geht an alle Mitarbeiter und Mitarbeiterinnen des Instituts für die außerordentlich gute Zusammenarbeit. Diese Arbeit wäre ohne ihre Hilfe nicht möglich gewesen, weshalb ich mich bei allen herzlich bedanken will. Insbesondere Dr.-Ing. U. Brokmann, Dipl.-Chem. D. Raab, Dr. K. Pfeifer, Dipl.-Ing. M. Linß, Dipl.-Ing. U. Hoppe, Herr F. Oßmann, Frau V. Möller und diejenigen, die nicht mehr am Fachgebiet tätig sind, wie Dr. J. Torres, Dipl.-Ing. K. Jacob, Dipl.-Ing. Uwe Schadewald, Prof. Dr. D. Hülsenberg, Dr. U. Krieger, Dr. Ch. Georgi, Dipl.-Chem. P. Mahr, Dipl.-Chem. K. Sönnichsen danke ich für ihre Unterstützung und für ihre Höflichkeit.

Ich bedanke mich für die finanzielle Unterstützung in dieser Promotion bei der Thüringer Landesgraduiertenförderung, der Niels von Bülow-Stiftung und dem Katholischen Akademischen Ausländerdienst (KAAD)

Außerdem bedanke ich mich bei meinen Eltern, die mir auf dem langen Weg bis hin zur Promotion in jeglicher Art und Weise geholfen haben und deren Unterstützung ich mir stets sicher war. Ganz besonderen Dank dafür, dass Sie immer das Beste für meine Schwester und mich tun und alles Erdenkliche bereit sind, dafür zu geben.

Ganz großer Dank geht an meine Schwester Vanessa Quiroz. Dass sie mir beisteht bedeutet mir unbeschreiblich viel. Herzlichen Dank für jedwede Unterstützung und den großen Beistand, den Sie jederzeit zu geben bereit ist.

Meinem Freund Jorge Hernan Meza Escobar danke ich von Herzen, dass er an mich glaubt und mir in dieser Zeit immer tatkräftig zur Seite stand, insbesondere für seine Geduld während der Phase des Zusammenschreibens.

Allen meinen lieben Freunden danke ich für die Ausdauer, Ruhe und Geduld, womit sie mir stets zur Seite standen und mich immer wieder aufgemuntert haben.

## Kurzzusammenfassung

Bariumhexaferrit ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) hat aufgrund seiner großen uniaxialen magnetokristallinen Anisotropie, des hohen spezifischen Widerstands und der Permeabilität bei hohen Frequenzen viel Aufmerksamkeit für Anwendungen im Mikrowellenbereich erregt. Es kann zum Beispiel als Absorber für elektromagnetischen Verträglichkeit (EMV) Anwendungen eingesetzt werden.

Die chemische Substitution von Eisen durch Titan im Bariumhexaferrit zeigt, dass die magnetischen Eigenschaften stark beeinflussbar und die Mikrowelleneigenschaften verbesserbar sind.

In der vorliegenden Arbeit werden für Mikrowellenanwendungen Titan-substituierte hexagonale M-Typ Ferrite in einer schnellgeköhlten Glasschmelze der Grundzusammensetzung (Mol-%):  $40 + 33 \text{ B}_2\text{O}_3 \text{ BaO} + (27-x) \text{ Fe}_2\text{O}_3 + x \text{ TiO}_2$  mit der Glaskristallisationstechnik bei Variation der Schmelzsubstitution und der Kristallisationsparameter hergestellt. Dabei wird insbesondere der Einfluss der Schmelzsubstitution und der Temperbedingungen auf die magnetischen Eigenschaften, die Wertigkeit der Eisen-Ionen im Glas und in den Pulvern, die Phasenbildung im Glas und die Mikrowellenabsorption der Pulver untersucht.

Thermokinetische Analysen sind die Basis, die Phasentransformationen durch die Analyse der kinetischen Parameter zu verstehen und die Gitterplatzbesetzung und den  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt in der ferrimagnetischen Phase zu kontrollieren, um somit die Mikrowellenabsorption von Ti-substituierten Bariumhexaferritpulvern zu optimieren. Dabei wurde der Einfluss von Temperatur und Heizrate untersucht. Für die Kristallisation von Bariumhexaferrit in der glasigen Matrix von  $x = 0, 1,8, 3,6, 4,2$  und  $6,4$  Mol %- $\text{TiO}_2$ , die mittels dem ASTM E698-Verfahren bestimmt wurde, ist eine Gesamtaktivierungsenergie von  $311,74 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$  erforderlich. Die Phasenumwandlung während der Kristallisation wurde nicht von der Ti-Substitution beeinflusst.

Die Substitution der  $\text{Fe}^{3+}$ - durch  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen verändert die magnetokristalline Anisotropie des Bariumhexaferrites. Dieser Effekt wurde durch Messung der statischen magnetischen Eigenschaften ( $J_{\text{Hc}}$  und  $M_{\text{s}}$ ) an den synthetisierten Pulvern mit einem Probenvibrationsmagnetometer untersucht. Weiterhin wurde mittels Mößbauer Spektroskopie festgestellt, dass die  $\text{Ti}^{4+}$  Ionen bevorzugt die 2a und geringfügig auch die 2b Zwischengitterplätze besetzen. Für höhere Schmelzsubstitutionen  $x \geq 5,4$  Mol %- $\text{TiO}_2$

werden auch die  $4f_1$  und  $4f_2$ - Plätze besetzt. Außerdem wurde mittels Röntgendiffraktometrie nachgewiesen, dass sich bei diesen hohen Schmelzsubstitutionen  $x \geq 4.6$  Mol-%  $\text{TiO}_2$  neben der ferrimagnetischen ( $\text{BaFe}^{3+}_x\text{Fe}^{2+}_{12-2x}\text{Ti}^{4+}_x\text{O}_{19}$ ) auch eine dielektrische Phase ausbildet, welche  $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$  entspricht.

Die kontrollierte Beeinflussung der Gitterplatzbesetzung durch  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen und des  $\text{Fe}^{2+}$ - Gehaltes in der ferrimagnetischen Phase sowie die Einstellung des dielektrischen Phasenanteils während der Temperung sind Möglichkeiten zur Optimierung der Mikrowellenabsorption von mit der Glaskristallisationstechnik hergestellten Ti-substituierten Bariumhexaferrite Pulvern.

## Abstract

Barium hexaferrite ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) has attracted much attention for microwave device applications because of its large uniaxial magnetocrystalline anisotropy, high resistivity and permeability at high frequencies.

The chemical substitution of iron by titanium strongly affects the magnetic properties and improves the microwaves properties.

Series of M-type barium hexaferrite have been synthesized in a glass melt by partially substituting the  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  with  $\text{TiO}_2$ , following the glass crystallization technique (GCT). The glass melt has the basic composition (mole-%):  $40 \text{ BaO} + 33 \text{ B}_2\text{O}_3 + (27-x) \text{ Fe}_2\text{O}_3 + x \text{ TiO}_2$  with different melt substitution rates of  $\text{TiO}_2$ . For all samples the same tempering conditions were used. For some specific samples, an additional tempering was done at a different temperature to study the crystallization behavior.

The thermokinetic was investigated in order to understand the phase transformations through the analysis of the kinetic parameters. This is a prerequisite to controll the lattice sites occupation and the  $\text{Fe}^{2+}$  content in the ferrimagnetic phase, in order to optimize the microwave absorption of Ti-substitute barium hexaferrite powders. Thereby the influence of temperature and heating rate was investigated. Overall activation energy of  $311.74 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$  was obtained for the crystallization of barium hexaferrite with the ASTM E698 method. A slightly decreasing tendency in this energy was observed when the  $\text{TiO}_2$  content was increased, but it is not a significant variation despite the substitution. The Phase transformation during the crystallization is not influenced by the  $\text{TiO}_2$  substitution.

For the characterizations of the powders chemical analyses, X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), vibration sample magnetometer (VSM) and measurement of the microwave heating were used to obtain their structure and their electromagnetic properties. We have studied the dependencies between the magnetic properties, the valence of the iron ions in the glasses and the powders and the formation of a new dielectric phase, which have relation with the microwave absorption. The formation of the phases such as the ferrimagnetic ( $\text{BaFe}^{3+}_x\text{Fe}^{2+}_{12-2x}\text{Ti}^{4+}_x\text{O}_{19}$ ) and dielectric ( $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$ ) are dependent on the crystallization parameters. From melt substitutions of  $x \geq 4.6$  mole-%  $\text{TiO}_2$  a dielectric phase were detected by XRD

The magnetocrystalline anisotropy changed, depending on the melt substitution rate. This effect was observed in the static magnetic properties ( $JH_C$  and  $M_S$ ). Furthermore, the  $Ti^{4+}$  ions preferably occupy mainly the 2a as well as slightly the 2b sites in the lattice of the barium hexaferrite and at high melt dopings the  $Ti^{4+}$  substitution occurred also on the  $4f_1$  and  $4f_2$  sites, which has been studied using Mössbauer spectroscopy.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>II</b>
<b>Verzeichnis von Abkürzungen .....</b>	<b>III</b>
<b>Verzeichnis von Sonderzeichen und Symbolen .....</b>	<b>IV</b>
<b>1 Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation.....	1
1.2 Problemstellung.....	2
<b>2 Ziele der Arbeit und Vorgehensweise .....</b>	<b>5</b>
<b>3 Theoretische Grundlagen und Kenntnisstand .....</b>	<b>7</b>
3.1 Bariumhexaferrit .....	7
3.1.1 Kristall- und Magnetische Struktur.....	7
3.1.2 Hochfrequenzeigenschaften.....	13
3.2 Titan substituierte Bariumhexaferrite.....	20
3.2.1 Substitution von $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen durch $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen .....	20
3.2.2 Einfluss von Titan auf die Eigenschaften des Bariumhexaferrites.....	23
3.3 Elektromagnetische Absorbermaterialien.....	24
3.3.1 Prinzip und Wirkungsweise .....	24
3.3.2 Eigenschaften von Absorbermaterialien .....	27
3.4 Glaskristallisationstechnik.....	31
3.4.1 Prinzip.....	31
3.4.2 Glaskristallisationstechnik in Stoffsystem $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	38
3.4.2.1 Stoffsystem $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ .....	38
3.4.2.2 Kristallisation in Stoffsystem $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ .....	41
<b>4 Pulversynthese und Charakterisierung .....</b>	<b>43</b>
4.1 Flakes .....	43
4.1.1 Synthese.....	43
4.1.2 Charakterisierung.....	46
4.1.2.1 Simultane Thermoanalyse – STA.....	46
4.1.2.2 Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	48
4.1.2.3 Bestimmung von $\text{Fe}^{2+}$ durch Cerimetrie.....	49
4.1.2.4 Chemische Zusammensetzung durch ICP- OES.....	52
4.1.2.5 Thermokinetische Analyse .....	53
4.2 Bariumhexaferritpulver .....	55
4.2.1 Synthese.....	55

4.2.2	Charakterisierung .....	57
4.2.2.1	Röntgendiffraktometrie (XRD) .....	57
4.2.2.2	Bestimmung von Fe <sup>2+</sup> durch Cerimetrie .....	57
4.2.2.3	Chemische Zusammensetzung durch ICP- OES.....	57
4.2.2.4	Mikrowellenabsorption (MWA) .....	57
4.2.2.5	Komplexe Permittivität und Permeabilität.....	60
4.2.2.6	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	61
4.2.2.7	Dichtebestimmung .....	62
4.2.2.8	Probenvibrationsmagnetometer (VSM) .....	63
4.2.2.9	Mössbauerspektroskopie .....	64
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>67</b>
5.1	<b>Einfluss der Schmelzsubstitution auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Flakes .....</b>	<b>67</b>
5.1.1	Physikalische Eigenschaften der Flakes .....	67
5.1.2	Chemische Eigenschaften der Flakes.....	81
5.1.3	Fazit.....	82
5.2	<b>Einfluss der Schmelzsubstitution auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Pulver .....</b>	<b>83</b>
5.2.1	Physikalische Eigenschaften der Pulver .....	83
5.2.2	Chemische Eigenschaften der Pulver .....	94
5.2.3	Fazit.....	96
5.3	<b>Einfluss der Temperbedigungen auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Pulver .....</b>	<b>97</b>
5.3.1	Physikalische Eigenschaften der Pulver .....	97
5.3.2	Chemische Eigenschaften der Pulver .....	101
5.3.3	Fazit.....	107
<b>6</b>	<b>Anwendungen.....</b>	<b>109</b>
6.1	<b>Sol-Gel-Prozess zur Beschichtung von Glasoberflächen.....</b>	<b>109</b>
6.1.1	Sol-Gel-Prozess.....	109
6.1.2	Titan substituierte Bariumhexaferrit-Sole .....	110
6.1.2.1	Herstellung von Titan substituierten Bariumhexaferrit-Solen .....	110
6.1.2.2	Titan substituierte Bariumhexaferrit-Sole mit variiertem pH-Wert .....	111
6.1.2.3	Titan substituierte Bariumhexaferrit-Sole mit Additiven .....	111
6.1.3	Mikrowellenabsorption der Ti-substituierten Bariumhexaferrit-Sole .....	114
6.2	<b>Titan substituiertes Bariumhexaferrit für Klebstoffaushärtung .....</b>	<b>115</b>
6.2.1	Ziel und Stand der Technik .....	115
6.2.2	Auswahl der Klebstoffe .....	115
6.2.3	Aushärtungsbeschleunigung mithilfe von Mikrowellen .....	118
6.2.4	Fazit.....	121
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>123</b>
7.1	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>123</b>
7.2	<b>Ausblick .....</b>	<b>125</b>

**Anhang.....127**

**Literatur .....147**



# Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der Gitterpositionen der $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen, deren Sauerstoff-Koordination in den jeweiligen Blöcken und die sich ergebenden Spinrichtungen in einem BHF-Molekül .....	8
Tabelle 2: Zusammenfassung magnetischer Eigenschaften von keramisch hergestellten, nicht substituierten BHF-Material [39, 40].....	11
Tabelle 3: Einfluss von $\text{A}^{\text{II}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Substitutionen auf die Morphologie von Bariumhexaferriten [54].....	21
Tabelle 4: Einfluss von $\text{A}^{\text{II}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Substitutionen auf die magnetischen Eigenschaften von Bariumhexaferriten [54].....	22
Tabelle 5: Übersicht zu aktuellen Abschirmmaterialien, deren Eigenschaften und Herstellungsverfahren .....	30
Tabelle 6: Probenkennzeichnung der Flakes entsprechend der $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Substitution durch $\text{TiO}_2$ .....	43
Tabelle 7: Verwendete Ausgangsstoffe für die Herstellung der Flakes .....	44
Tabelle 8: Verwendete Substanzen für die Kalibrierung der STA409 PC/4/H Luxx® .....	47
Tabelle 9: Empfohlene Wellenlängen nach DIN EN ISO 11885 (E22) und die für Probenanalysen verwendeten Wellenlängen.....	53
Tabelle 10: Syntheseparameter (Schmelze- und Temperbedingungen) für die Herstellung der BHF-Pulver aus den Flakes .....	56
Tabelle 11: Temperaturwerte der Peaks in den DSC-Kurven und Massenänderungen der substituierten BHF-Flakes aus Abb. 25 und Abb. 27 .....	68
Tabelle 12: Zusammenfassung der $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalte in Flakes .....	82
Tabelle 13: Magnetische Eigenschaften und Dichte von Ti-substituierten BHF-Pulvern, bei gleiche Kristallisationsbedingungen ( $>>/ 840^\circ\text{C} / 2\text{h} / >>$ ).....	88
Tabelle 14: Vergleich der Gesamtmasse von $\text{Fe}^{2+}$ zwischen Flakes und Pulvern bei unterschiedlichen Schmelzsubstitutionen aber gleichen Temperbedingungen ( $>>/ 840^\circ\text{C} / 2\text{h} / >>$ ) .....	96
Tabelle 15: Vergleich der $\text{Fe}^{2+}$ -Anteile in Flakes und Pulver bei den verschiedenen Tempertemperaturen für Ti5 (5,4 Mol-% $\text{TiO}_2$ ) und Ti7. (7,2 Mol-% $\text{TiO}_2$ ) .	102
Tabelle 16: Vergleich von $\text{Fe}^{2+}$ -Anteile für Ti6b_01 (6,4 Mol-% $\text{TiO}_2$ ), Ti7_01. (7,2 Mol-% $\text{TiO}_2$ ) und Ti10_01. (10,8 Mol-% $\text{TiO}_2$ ) ,Temperung bei unterschiedlichen Atmosphären (Luft und $\text{N}_2$ ).....	103

Tabelle 17: Vergleich von $\text{Fe}^{2+}$ -Anteile in Flakes und Pulver mit Schmelzsubstituion $x=$ 6,4 Mol-% $\text{TiO}_2$ bei unterschiedlichen Sekundärschmelztemperaturen (1350°C und 1450°C) .....	105
Tabelle 18: Vergleich von $\text{Fe}^{2+}$ -Anteile in Flakes und Pulver mit 6,4 Mol-% $\text{TiO}_2$ und 4,0 Mol-% $\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Schmelzsubstituion bei unterschiedlichen Sekundärschmelztemperaturen (1350°C und 1450°C).....	107
Tabelle 19: Magnetische Eigenschaften, Partikeldiagonale $a^*_{50}$ , Dichte und Kristallisationsbedingungen von Ti-substituierten BHF-Pulver .....	108
Tabelle 20: $a^*_{50}$ -Werte der Ti-substituierten BHF-Pulver Ti3b_01 und Ti7b_01 .....	111

# Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Einheitszelle von BHF ( $2^* \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ )[17] .....	7
Abb. 2: Hystereseschleife eines typischen Ferrimagneten.....	11
Abb. 3: Frequenzbereiche der Hochfrequenztechnik [46] .....	14
Abb. 4: Relaxationsbereiche der komplexen Permeabilität als Funktion der Frequenz [45] .....	15
Abb. 5: Schematische Darstellung einer gedämpften (a) und einer ungedämpften Spinpräzession (b) um ein effektives Feld $H_{eff}$ für ein anliegendes HF-Feld $H_{hf}$ .....	18
Abb. 6: Sind effektives Magnetfeld $H_{eff}$ (grün) und Magnetisierung $M$ (rot) nicht parallel zueinander, entsteht ein Drehmoment (blau) senkrecht zur Ebene, die von $H_{eff}$ und $M$ aufgespannt wird, welches eine Präzession der Magnetisierung um die Richtung des effektiven Magnetfeldes bewirkt. Die Einführung eines Dämpfungsterms stellt also einer zusätzlichen Vektorkomponente (orange) dar. ....	19
Abb. 7: Abschirmen durch Absorbieren des elektromagnetischen Feldes mit einem ferritischen Material [83].....	26
Abb. 8: Prinzipieller Messbau zur Bewertung der Schirmdämpfung ausgewählter Papiermuster nach EN 50147-1, MIL-STD 285 ( $\leq 3,8$ GHz mit Netzwerkanalysator, $> 3,8$ GHz mit Signalgenerator und Spektrumanalysator)[22] .....	28
Abb. 9: Teilschritte der Glaskristallisationstechnik zur Pulverherstellung .....	32
Abb. 10: Schematische Darstellung des Temperatur/Zeit-Kristallisationsdiagramms (ZTU-Diagramm) [100] .....	33
Abb. 11: Prinzip des Rapid-Quenching.....	33
Abb. 12: Schematisch Darstellung der Glaskristallisationstechnik .....	35
Abb. 13: Änderung der freien Enthalpie $\Delta G$ in Abhängigkeit vom Keimradius $r$ [104].....	36
Abb. 14: Keimbildung und Kristallisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur [104]. ....	37
Abb. 15: Phasendiagramm des pseudoternären Systems $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ mit den Isothermen der Liquidusflächen nach [101].....	39
Abb. 16: a Kristallisationsfelder im System $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$ bei konventioneller Abkühlgeschwindigkeit ( $< 10^2$ K/s). b: Ausweitung des Glassbildungsbereiches durch Schnellkühlung $> 10^5$ K/s (die grünen Punkte	

kennzeichnen die zusätzlich als Glas erhalten Zusammensetzungen und der rote Punkt entspricht der Zusammensetzung 40 Mol-% BaO + 33 Mol-% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 27 Mol-% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [106, 108].....	40
Abb. 17: A) Laboranlage zum Herstellen von röntgenamorphen Flakes aus der Primärschmelze B) Platin-Auslauffiegel C) Rohrofen D) Doppelwalze .....	45
Abb. 18: Röntgenamorphe Flakes in dem Auffanggefäß (links) und einzeln (rechts). Abmessungen: Länge ca. 6 cm, Breite ca. 4 cm und Dicke zwischen 85 bis 110 µm. ....	46
Abb. 19: Potentiometrische Titrationskurve der cerimetrischen Fe <sup>2+</sup> -Bestimmung in Flakes .....	51
Abb. 20: Testapparatur zur Ermittlung der Erwärmung $\vartheta$ (t) der BHF-Pulver infolge Mikrowellenabsorption bei 2,45 GHz [22] .....	58
Abb. 21: Erwärmungskurven $\Delta\vartheta(t)$ an einer Pulverprobe, Mittelwertkurve $\Delta\vartheta_m(t)$ und adiabatischer Bereich (rot), aus dem die Aufheizgeschwindigkeit $\Delta\vartheta/\Delta t$ bestimmt wurde .....	59
Abb. 22: Koaxiale Messzelle mit Probe zur Ermittlung dessen komplexen Permittivität und Permeabilität in Abhängigkeit der Frequenz bis 18 GHz [26] .....	61
Abb. 23: Schematische Darstellung eines BHF-Kristalls mit den ermittelten Abmessungen a* und d .....	62
Abb. 24: Schema zur Bestimmung des Entmagnetisierungsfaktors N durch Ermittlung der Steigung einer Magnetisierungskurve nach [122] .....	64
Abb. 25: Vergleich der DSC – Kurven für die Titan substituierten BHF Flakes bei der Heizrate von 5K / min im Pt-Tiegel unter Luft in Abhängigkeit von der Temperatur .....	67
Abb. 26: TEM- Aufnahmen von beim 4. Peak (links) und bei 840 °C (rechts) getemperten unterkühlten Schmelzen der Zusammensetzung 40 Mol-% BaO + 27 Mol-% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 33 Mol-% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , [23, 54] .....	69
Abb. 27: TG-Kurven für BHF und Titan substituierte BHF Flakes bei der Heizrate von 5K / min im Pt-Tiegel unter Luft in Abhängigkeit von der Temperatur .....	70
Abb. 28 Vergleich der DSC – Kurven für das nicht substituierte BHF Flakes bei der Heizrate von 5, 10, 15 und 20 K / min im Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Tiegel unter Luft in Abhängigkeit von der Temperatur .....	71
Abb. 29: Vergleich der Temperatur in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit von der Heizrate für nicht substituierte BHF Flakes im Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Tiegel unter Luft .....	72
Abb. 30: Vergleich der Temperatur in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit von der Heizrate für Ti0_01 Flakes im Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Tiegel unter Luft .....	72



Abb. 31: Vergleich der Temperatur in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit von der Heizrate für Ti3_01 Flakes im Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Tiegel unter Luft .....	73
Abb. 32: Vergleich der Temperatur in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit von der Heizrate für Ti4_01 Flakes im Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Tiegel unter Luft .....	73
Abb. 33: Vergleich der Temperatur in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit von der Heizrate für Ti6_01 Flakes im Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Tiegel unter Luft .....	74
Abb. 34: Vergleich der Aktivierungsenergien $E_a$ in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit der Höhe der Schmelzsubstitution $x$ (Berechnungsmethode ASTM E689) ..	75
Abb. 35: Vergleich Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) und Frequenzfaktor ( $A$ ) in dem Reaktionspeak 2 in Abhängigkeit der Schmelzsubstitution $x$ (Berechnungsmethode ASTM E689).....	76
Abb. 36: Vergleich Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) und Frequenzfaktor ( $A$ ) in dem Reaktionspeak 3 in Abhängigkeit der Schmelzsubstitution $x$ (Berechnungsmethode ASTM E689).....	76
Abb. 37: Vergleich Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) und Frequenzfaktor ( $A$ ) in dem Reaktionspeak 4 in Abhängigkeit der Schmelzsubstitution $x$ (Berechnungsmethode ASTM E689).....	77
Abb. 38: Vergleich Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) und Frequenzfaktor ( $A$ ) in dem Reaktionspeak 5 in Abhängigkeit der Schmelzsubstitution $x$ (Berechnungsmethode ASTM E689).....	77
Abb. 39: Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit der Funktion des Reaktionsumsatzes ( $\alpha$ ) für das Ti0_01 Flakes (Berechnungsmethode FRIEDMAN).....	78
Abb. 40: Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit der Funktion des Reaktionsumsatzes ( $\alpha$ ) für das Ti1_01 Flakes (Berechnungsmethode FRIEDMAN).....	79
Abb. 41: Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit der Funktion des Reaktionsumsatzes ( $\alpha$ ) für das Ti3_01 Flakes (Berechnungsmethode FRIEDMAN).....	79
Abb. 42: Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit der Funktion des Reaktionsumsatzes ( $\alpha$ ) für das Ti4_01 Flakes (Berechnungsmethode FRIEDMAN).....	80
Abb. 43: Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit der Funktion des Reaktionsumsatzes ( $\alpha$ ) für das Ti6_01 Flakes (Berechnungsmethode FRIEDMAN).....	80
Abb. 44: Fe <sup>2+</sup> -Gehalt in Abhängigkeit von der Schmelzsubstitution $x$ (Mol-%) .....	81

Abb. 45: Vergleich der Dichten in Abhängigkeit von Substitutionsrate $x$ von Ti-substituierten BHF-Pulver hergestellt mit dem Glaskristallisationstechnik und mit dem keramischen Methode [74].	84
Abb. 46: Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme ( $\text{CoK}\alpha$ - Strahlung, $\lambda = 1,78897 \text{ nm}$ ) der Pulver die bei gleichen Temperbedingungen ( $>>/ 840^\circ\text{C} / 2\text{h} / >>$ ) hergestellt wurden. Referenzpeaks $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (rot), $\text{BaTiO}_3$ (blau) aus JCPDS-Datei Nr. 43-0002).	85
Abb. 47: REM-Aufnahme von Titan substituierten BHF-Pulvern, die bei gleichen Temperbedingungen ( $>>/ 840^\circ\text{C} / 2\text{h} / >>$ ) hergestellt wurden. a) $\text{Ti0b\_01}$ (0 Mol-%), b) $\text{Ti1b\_01}$ (1,8 Mol-%), c) $\text{Ti3b\_01}$ (3,6 Mol-%), d) $\text{Ti5b\_01}$ (5,4 Mol-%), e) $\text{Ti7b\_01}$ (7,2 Mol-%), f) $\text{Ti9b\_01}$ (9,0 Mol-%)	86
Abb. 48: Abhängigkeit von $a^*_{50}$ für die Ti-substituierten BHF-Pulver, die bei gleichen Temperbedingungen ( $>>/ 840^\circ\text{C} / 2\text{h} / >>$ ) hergestellt wurden, durch Variation der Schmelzsubstitution $x$ (Mol-%)	87
Abb. 49: Abhängigkeiten der Koerzitivfeldstärke $J_{\text{Hc}}$ und Sättigungsmagnetisierung $M_s$ von Ti substituierten BHF-Pulver von der Schmelzsubstitution $x$ bei gleichen Temperbedingungen ( $>>/ 840^\circ\text{C} / 2\text{h} / >>$ )	89
Abb. 50: Erwärmung $\Delta\theta$ des nicht substituierten und der Ti-substituierten BHF-Pulver bei gleichen Temperbedingungen ( $>>/ 840^\circ\text{C} / 2\text{h} / >>$ ) in dem Mikrowellenofen bei 2,45 GHz	90
Abb. 51: Aufheizgeschwindigkeit $\Delta\theta / \Delta t$ in Abhängigkeit von der Schmelzsubstitution $x$ für mit gleichen Synthesebedingungen ( $>>/ 840^\circ\text{C} / 2\text{h} / >>$ ) hergestellte BHF-Pulver	91
Abb. 52: Relative komplexe Permittivität und Permeabilität des unsubstituierten und der Ti-substituierten BHF-Pulver bei gleichen Temperbedingungen ( $>>/ 840^\circ\text{C} / 2\text{h} / >>$ ) in Abhängigkeit der Frequenz von 1 bis 18 GHz	92
Abb. 53: Bei Raumtemperatur gemessene Mössbauerspektren des unsubstituierten und der Ti-substituierten BHF-Pulver	93
Abb. 54: Hyperfeinfeld $B_{\text{hf}}$ der fünf Gitterplätze von nicht substituierten und der Ti-substituierten BHF-Pulvern Abhängigkeit der Schmelzsubstitution $x$	94
Abb. 55: Kationensubstitutionen im BHF-Pulver in Abhängigkeit von der Schmelzsubstitution $x$ bei gleichen Temperbedingungen ( $>>/ 840^\circ\text{C} / 2\text{h} / >>$ )	95

Abb. 56: Erwärmung $\Delta\theta$ des nichtsubstituierten und der Ti-substituierten BHF-Pulver bei unterschiedlichen Tempertemperaturen in dem Mikrowellenofen bei 2,45 GHz .....	98
Abb. 57: Statische magnetische Hysteresekurven des unsubstituierten und der Ti-substituierten BHF-Pulver Ti5b,c,d hergestellt mit 5,4 Mol-% $\text{TiO}_2$ Schmelzsubstitution bei unterschiedlichen Tempertemperaturen .....	99
Abb. 58: Statische magnetische Hysteresekurven des unsubstituierten und der Ti-substituierten BHF-Pulver Ti7b,f,e hergestellt mit 7,2 Mol-% $\text{TiO}_2$ Schmelzsubstitution bei unterschiedlichen Tempertemperaturen .....	99
Abb. 59: Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme der Ti-substituierten BHF Pulver Ti5b,c,d, hergestellt mit 5,4 Mol-% $\text{TiO}_2$ Schmelzsubstitution bei verschiedenen Tempertemperatur .....	100
Abb. 60: Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme der Ti-substituierten BHF Pulver Ti7b,e,f, hergestellt mit 7.2 Mol-% $\text{TiO}_2$ Schmelzsubstitution bei unterschiedlichen Tempertemperaturen .....	101
Abb. 61: Strukturformel von Tetraethoxysilan (TEOS).....	109
Abb. 62: Schematische Darstellung des Sol-Gel-Prozesses am Beispiel von TEOS ...	110
Abb. 63: Graphische Darstellung der Wechselwirkungen E zweier sich annähernder Ti3b_01-Partikel mit dem Abstand H in Ethanol. Auftragung der Van-der-Waals-Wechselwirkung (gelb), elektrostatischen Abstoßung (rot), magnetischen Wechselwirkung (blau) und der Gesamtwechselwirkung (grün). .....	113
Abb. 64: Graphische Darstellung der Wechselwirkungen E zweier sich annähernder Ti7b_01-Partikel mit dem Abstand H in Ethanol. Auftragung der Van-der-Waals-Wechselwirkung (gelb), elektrostatischen Abstoßung (rot), magnetischen Wechselwirkung (blau) und der Gesamtwechselwirkung (grün). .....	113
Abb. 65: Graphische Darstellung der Mikrowellenabsorption durch Erwärmungskurven, Messungen der Absorption von Ti7b-Solen. Ti7b_01-Silicapartikel-Sole in Ethanol (schwarz), 2-Propanol (blau) TEOS und Ethanol (1:2) (rot), TEOS; $\text{H}_2\text{O}$ und Ethanol (1:1:2) (grün).....	114
Abb. 66: Graphische Darstellung der Mikrowellenabsorption durch die Gesamterwärmungskurven, Messungen der Absorption von Ti7b-Silicapartikel-Solen im TEOS:2-Propanol (1:2) Gemisch bei verschiedenen pH-Werten: pH = 1 (schwarz), pH = 3 (rot), pH = 4 (grün), pH = 6 (blau)...	115
Abb. 67: Epoxidgruppe.....	116
Abb. 68: Handelsüblicher Aufbau der 2-Komponenten Knetmassen .....	117

Abb. 69: Erwärmungskurven von gefülltem Epoxidharzklebstoff (Lo 95) bei 0%, 5% und 10%-iger Befüllung mit BHF-Pulver im Mikrowellenfeld bei 2,45 GHz .....	119
Abb. 70: Erwärmungskurven von gefülltem „Knet-Reparaturkit“-Epoxidharz bei 0%, 5% und 10%-iger Befüllung mit BHF-Pulver im Mikrowellenfeld bei 2,45 GHz	120
Abb. 71: Erwärmungskurven von gefülltem Schmelzklebstoff bei 0%, 5% und 10%-iger Befüllung mit BHF-Pulver im Mikrowellenfeld bei 2,45 GHz .....	121

## Verzeichnis von Abkürzungen

BHF	Bariumhexaferrit
CRAM	Currentless Radioabsorbing Material
CRC	Currentless Radiofrequency Coating
CRM	Currentless Radiofrequency Material
DDK	dynamische Differenzkalorimetrie
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTAC	Dodecyltrimethylammoniumchlorid
GB	Glasbildner
GKT	Glaskristallisationstechnik
GSM900	Global System for Mobile Communication 900 MHz
GSM1800	Global System for Mobile Communication 1800 MHz
EHF	Extremely High Frequency
EMV	Elektromagnetische Verträglichkeit
H-Feld	magnetisches Feld
HF	Hochfrequenz
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma- Optische-Emissions-Spektroskopie
ISM-Bänder	Industrial, Scientific and Medical Band
IEP	Isoelektrischer Punkt
IR	Infrarot
JCPDS	Joint Committee of Powder Diffraction Standards
KB	Keimbildungsgeschwindigkeit
KG	Kristallwachstumsgeschwindigkeit
NMR-Spektroskopie	Kernspinresonanzspektroskopie
MWA	Mikrowellenabsorption
PVA	Polyvinylalkohol
RAM	Resistive Radioabsorbing Material

---

RADAR	Radio Detection And Ranging
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SDS	Natriumlaurylsulfat
STA	Simultane Thermoanalyse
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
TEOS	Tetraethoxysilan
TG	Thermogravimetrie
UMTS	Universal Mobile Telecommunication System
VLF	Very Low Frequency
VSM	Probenvibrationsmagnetometer
WLAN	Wireless Local Area Network
XRD	Röntgendiffraktometrie
ZVM	Netzwerkanalysator 10MHz - 20GHz von Rohde&Schwarz
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlung

## Verzeichnis von Sonderzeichen und Symbolen

$2a, 2b, 4f_1, 4f_2, 12k$	Wyckoff Positionen in den magnetischen Untergittern des M-Typs
$a$	Länge eines Monomeres
$a^*$	Diagonale des Kristalls
$A$	präexponentieller Faktor
$A_{12}$	Hamakerkonstante
$B_R$	Remanenz
$C_e$	Konzentration des Edukts
$C_p$	Konzentration des Produkts
$c$	Lichtgeschwindigkeit
$d$	Dicke des Kristalls
$d$	Abstand zwischen parallelen Gitterebenen
$D$	Partikelgröße
$\Delta G$	Enthalpie
$\Delta G^*$	Keimbildungsarbeit
$\Delta G_{KB}$	Keimbildungsenthalpie
$\Delta G_O$	oberflächenbezogener Energiebeitrag
$\Delta G_V$	volumenbezogener Energiebeitrag
$\Delta m$	Massenänderung
$\Delta N$	Differenz zwischen den Entmagnetisierungsfaktoren
$\Delta Q$	Wärmestrom
$\Delta T$	Temperaturdifferenz
$E$	Potentielle Energie
$E_a$	Aktivierungsenergie
$E^\circ_{ox}$	Standard-Oxidationspotential
$E^\circ_{red}$	Standard-Reduktionspotential
$\vec{E}$	Vektor der elektrischen Feldstärke

$e$	Elektronenladung
$e_l$	Elementarladung
$ec$	Wirbelstromverlust (eddy current)
$f$	Frequenz
$f_R$	ferromagnetische Resonanzfrequenz
$g_e$	Landé-Faktor des Elektrons
$H$	Abstand zwischen den Partikeln
$H$	Hystereseverlust
$H_0$	magnetische Feldstärke des äußeren Feldes
$H_A$	Anisotropiefeldstärke
$H_{eff}$	effektive magnetische Feldstärke
$H_{hf}$	Feldstärke des Hyperfeinfeldes
$JH_c$	Koerzitivfeldstärke der Polarisierung
$BH_c$	Koerzitivfeldstärke der Flussdichte
$\vec{H}$	Vektor der magnetischen Feldstärke
$h$	Höhe der gestopften Probe für VSM-Messungen
$K_B$	Keimbildungsgeschwindigkeit
$KG$	Kristallisationsgeschwindigkeit
$K_1$	magnetokristalline Anisotropie
$k_B$	Boltzmann Konstante
$l$	Dicke der Luftschicht
$M$	Magnetisierung
$m$	Masse eines Elektrons
$m_i$	magnetisches Moment
$m_{P,D}$	Probenmasse
$M_S$	Sättigungsmagnetisierung
$M_r$	Remanente Magnetisierung
M-Typ	Strukturtyp: Magnetoblombit
$N$	natürliche Zahl
$N$	Zahl der Atome pro Einheitsvolumen



$P$	Leistung
$P_1$	Leistungsdichte (Intensität) des einfallenden elektromagnetischen Feldes
$P_2$	Leistungsdichte des durch den Absorber hindurchgegangenen Feldes
$\vec{P}$	Poynting-Vektor
$r$	Keimradius, Partikelradius
$r$	Resonanzverluste
$r^*$	kritischer Radius
$r_P$	Innenradius des Probenbehälters für VSM-Messungen
$R$	Abstand zwischen den Mittelpunkten der Partikel
$R$	Gaskonstante
$S$	Schirmdämpfung
$t$	Zeit
$T$	absolute Temperatur
$T_c$	Curie Temperatur
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$t_l$	Länge einer Tensidmonolage
$V$	Wechselwirkungsenergie
$V_A$	Anziehungsenergie
$V_R$	Abstoßungsenergie
$V_{P,D}$	Probenvolumen
$V_{P, VSM}$	Volumen der gestopften Probe für VSM-Messungen
$v_1$	Volumenanteile der Mischung
$v_2$	Volumenanteile der Mischung
$x$	Substitutionsrate
$W_h$	Energieverlust
$z$	Wertigkeit der Ionen
$Z_0$	Wellenimpedanz der Luft
$Z_1$	Wellenimpedanz der Probe

$\alpha_{eff}$	effektive Dämpfungsparameter
$\gamma$	gyromagnetisches Verhältnis
$\Delta\vartheta$	Erwärmung
$\Delta\vartheta_{MW}$	Mikrowellenerwärmung
$\varepsilon$	Permittivitätszahl
$\varepsilon_0$	Permittivität des Vakuums
$\varepsilon_r$	relative Permittivität
$\varepsilon'$	Permittivität , relative dielektrische Konstante
$\varepsilon''$	relativer dielektrischer Verlustfaktor
$\varepsilon_{eff}$	effektive Permittivität
$\lambda$	Wellenlänge
$\eta$	Viskosität
$\sigma$	elektrische Leitfähigkeit
$\mu$	Permeabilität
$\mu_0$	Permeabilität des Vakuums
$\mu''$	Imaginärteil der Permeabilität
$\mu_r$	relative Permeabilität
$\mu_B$	Bohrsches Magneton
$\delta$	Überlappung der Tensidlagen
$\Phi$	Volumenanteil an Tensid
$\kappa$	Debye-Hückel Parameter
$\rho$	Dichte
$\vartheta_0$	Anfangstemperatur
$\vartheta_i$	gemessene Temperatur
$\Psi_0$	Nernst Potential
$\hbar$	reduziertes Planck'sche Wirkungsquantum
$\Theta$	Bragg'scher Reflektions- bzw. Einstrahlwinkel

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Hochfrequente (HF) elektromagnetische Felder im Mikrowellenbereich sind als Folge notwendiger Kommunikationstechniken (Mobilfunk 900 MHz (GSM900- Global System for Mobile Communication 900 MHz), 1,8 GHz (GSM1800), 2 GHz (UMTS- Universal Mobile Telecommunication System), WLAN (Wireless Local Area Network) –Technologien 2,4 und 5,3 GHz [1]), Messtechniken (Radar für Verkehrs- und Luftüberwachung, 9,41 – 36 GHz) und nicht verhinderbarer Abstrahlungen von industriell genutzten Mikrowellentechniken (Mikrowellenerwärmung, Mikrowellentrocknung, Mikrowellensintern und Mikrowellenkleben bei 2,45 GHz bzw. 27 GHz [2]) in unserer Umwelt mit unterschiedlicher Intensität und Frequenz vorhanden. Des Weiteren nimmt die verbreitete Anwendung von Elektronik zum effizienteren und sicheren Betrieb (Steuerung/ Regelung, Assistenz) industrieller Verfahren, von Medizintechnik, Bürotechnik, Kraftfahrzeugen bis hin zu Haushaltsgeräten deutlich zu. Die Elektronik enthält Baugruppen, deren elektromagnetische Empfindlichkeit sich mit wachsender Leistungsfähigkeit und Miniaturisierung stark vergrößert und die infolge der hohen Datenübertragungsraten und/oder Schaltfrequenzen selbst HF-Leistungen abstrahlen [3]. Um einerseits die Immissionen hochfrequenter elektromagnetischer Felder einzugrenzen und andererseits einen störfesten Betrieb der Elektronik und dazugehöriger elektrischer Systeme zu gewährleisten, ist trotz der eingehaltenen Grenzwerte für maximale Leistungsdichten von Strahlungsquellen die Entwicklung von Abschirmmaterialien für den Mikrowellenbereich volkswirtschaftlich dringend erforderlich.

Kommerziell verfügbar in dem Frequenzbereich  $> 1$  GHz sind gegenwärtig vorrangig elektrisch leitfähige Abschirmmaterialien, wie z.B. Drahtgewebe, metallgefüllte Lacke, leitfähige Klebebänder, edelmetallbeschichtete Folien [4-8] und metallisch beschichtete Abschirmtapeten, die alle vorrangig durch Reflexion abschirmen.

Die Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten für absorbierende Materialien im Mikrowellenbereich konzentrieren sich auf Materialien mit Carbonyleisen-, Eisensilizidpulver, nanoskaligen C-Partikel/ C-Nanotubes [9, 10].

Die Anwendung von hexaferritischen Pulvern des M-Typs (z.B.  $\text{MeO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$  mit  $\text{Me} =$  zweiwertiges Kation, vorzugsweise  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  oder  $\text{Ca}^{2+}$ ) bei Permanentmagneten ist

durchaus bekannt. Bariumhexaferrite (BHF,  $\text{BaO} \cdot 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$ ) gehören zu den wichtigsten preiswerten hartmagnetischen Materialien. Die bisherigen Forschung zu modifizierten Hexaferriten [11-15] zeigt ein großes Potenzial für Mikrowellenapplikationen.

Mit solchen Mikrowellen absorbierenden BHF-Pulvern sind Beschichtungen oder Komposite für großflächige Auskleidungen in z.B. Gebäuden, Fahrzeugen, Wohnmobilen und Flugzeugen zur Reduktion der Expositionen von Mikrowellen und/ oder zur Verringerung der Störpegel von elektronischen Geräten durch Absorption realisierbar. Ebenso sind die Herstellung von EMV-Bauelementen mit maßgeschneiderten Dämpfungseigenschaften sowie Beschichtungen von Leiterplatten bzw. Gerätekonstruktionen zur Steuerung der Dämpfungswerte (z.B. Übersprechen, Anpassungen) denkbar. Weitere Anwendungsmöglichkeiten dieser BHF-Pulver ergeben sich aus der Pulvererwärmung infolge der Mikrowellenabsorption, d.h. wenn die Erwärmung selbst genutzt werden kann. Solche Applikationen [16, 17] sind:

- mikrowelleninduzierte Verklebungen (Komposite) oder
- Trocknungs-/ Aushärtungsprozesse oder
- die Mikrowellen-Hyperthermie in der Medizin.

## 1.2 Problemstellung

M-Typ Hexaferrite werden herkömmlicherweise keramisch aus Oxiden über eine Formgebung und einem Sinterprozess als Kompaktmaterial hergestellt [18]. Als Ergebnis erhält man polykristalline Hexaferrite, die aufgrund der fehlenden Kristallperfektion geringere elektromagnetische Funktionalität aufweisen und für die Herstellung von Kompositen oder Beschichtungen noch mit großem Energieaufwand mechanisch zerkleinert werden müssen, wodurch die Kristalldefekte noch verstärkt werden.

Alternative Syntheseverfahren für die Herstellung von Bariumhexaferriten mit sehr guten hartmagnetischen Eigenschaften sind nasschemische Fällungsreaktionen [19], Sol-Gel-Verfahren oder die Hydrothermal-Synthese [20]. Diese Verfahren ermöglichen die Ausbildung von Kristallen mit sehr gut ausgebildeter Kristallform, wodurch auch die magnetischen Eigenschaften beeinflusst werden. Nachteile dieser Verfahren sind die geringe Pulvermenge (ca. 1 g bis einige 100 g) und die (hohen) Kosten der notwendigen Ausgangsrohstoffe.

Zudem beschränken diese Synthesewege infolge

- der notwendigen Einhaltung des Ladungsgleichgewichtes die  $\text{Fe}^{3+}$ -Substitution auf dreiwertige (z.B.  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , ...) bzw. gemischtvalente (z.B.  $\text{Co}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ , ...) Kationensubstitutionen

und limitieren

- aufgrund der der Phasenbildung zu Grunde liegenden Kinetik und Thermodynamik die möglichen elektromagnetischen Eigenschaftsmodifizierungen und deren maßgeschneiderte Einstellung.

Forschungsarbeiten [17, 21] der Forschergruppe „Werkstoffforschung in und mit Magnetfeldern“ im Fachgebiet Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe an der TU Ilmenau beschäftigten sich mit der Synthese von Bariumhexaferriten in einer glasigen Matrix durch Schnellkühlung der Schmelze mit einer Doppelwalzanlage und anschließender bottom-up-Steuerung der Keimbildung und des Kristallwachstums ( $\equiv$  Glaskristallisationstechnik) und der Eigenschaftsmodifizierung durch partielle Substitution des Eisenoxides im Gemenge durch andere Oxide, die paramagnetische und diamagnetische Ionen enthalten. Dabei zeigten anwendungsorientierte Untersuchungen [22] mit den hergestellten submikroskaligen, gemischvalent substituierten Pulvern  $\text{BaFe}_{12-x-y}\text{A}^{\text{II}}_x\text{B}^{\text{IV}}_y\text{O}_{19}$ , wobei  $\text{A}^{\text{II}}$  - zweiwertige paramagnetische Kationen (z.B.  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , ...) und  $\text{B}^{\text{IV}}$  - vierwertige diamagnetische Kationen (z.B.  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ru}^{4+}$ , ...) darstellen, dass sich verändernde Absorptionseigenschaften im Mikrowellenbereich ergeben.

Nachgewiesen wurde, dass

- die Substitution der Schmelze (in Mol-%:  $40 \text{ BaO} + (27-x-y) \text{ Fe}_2\text{O}_3 + x \text{ A}^{\text{II}}\text{O} + y \text{ B}^{\text{IV}}\text{O}_2 + 33 \text{ B}_2\text{O}_3$ ) mit den Kationen der Oxide  $\text{A}^{\text{II}}\text{O}$  und  $\text{B}^{\text{IV}}\text{O}_2$  die partielle Substitution der Eisenionen im BHF-Pulver fixiert [17, 23, 24],
- die hexagonale Struktur der Kristalle in weiten Substitutionsbereichen ( $\text{Co}^{2+}/\text{Ti}^{4+} \leq \dots 2,5$  [17],  $\text{Mn}^{2+}/\text{Ti}^{4+} \leq \dots 3$  [25],  $\text{Ti}^{4+} \leq \dots 1,25$  [24]) beibehalten wird,
- sich trotzdem die Koerzitivfeldstärke  $J_{\text{Hc}}$  mit der Substitutionsrate verringert, d.h. die BHF-Pulver weichmagnetischer werden [17, 23],
- signifikante Pulvererwärmungen  $\Delta\theta_{\text{MW}}$  (...  $365^\circ\text{C}$ ) mit Aufheizgeschwindigkeiten bis zu  $40 \text{ K/s}$  abhängig vom Substitutionsgrad  $x$  bzw.  $y$  und der Art der Substitutionsionen in einem Mikrowellenfeld ( $2,45 \text{ GHz}$ ) auftreten [22],
- substituierte BHF-Pulver mit kleinen Koerzitivfeldstärken  $J_{\text{Hc}}$ , hohen Sättigungsmagnetisierungen  $M_{\text{S}}$  und/ oder großen Mikrowellenerwärmungen  $\Delta\theta_{\text{MW}}$  signifikante selektive Schirmdämpfungen von  $4$  bis  $4,8 \text{ dB}$  bei etwa  $1,8 \text{ GHz}$  und

um 11 dB bei ca. 6,5 GHz aufweisen, wenn damit beispielsweise Papier beschichtet wird [22].

Jedoch wurden bisher keine eindeutigen Zusammenhänge zwischen der elektromagnetischen Funktionalität der Pulver und den statischen magnetischen Kennwerten  $JH_c$ ,  $M_s$  sowie nasschemisch ermittelten Substitutionsraten  $x$  bzw.  $y$  bestimmt. Vermutlich wird bei  $Fe^{3+}$ -Substitutionen die Belegung der Untergitter ( $12k$  und/ oder  $4f_1$  und/ oder  $4f_2$  und/ oder  $2a$  und/ oder  $2b$ ) in den Kristallen  $BaFe_{12-x-y}A^{II}_xB^{IV}_yO_{19}$  nicht nur durch die Substitutionsrate sondern auch durch die Art der Substitutionsionen (Größe, magnetisches Moment) selbst und die Substitutionsrate beeinflusst.

Die Gitterplatzbelegung ist aber entscheidend für die indirekten magnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen den Kationen  $Fe^{3+}$ ,  $A^{II}$  sowie  $B^{IV}$  über die Sauerstoffionen und damit für das elektromagnetische Verhalten der Kristalle. Hinzu kommt, dass dieses elektromagnetische Verhalten frequenzabhängig ist, da die Mikrowellenabsorption aus ferromagnetischen Spinresonanzen und dielektrischen Polarisierungen resultiert. Für solche frequenzabhängigen Charakterisierungen an Pulvern ist die Nutzung von Messverfahren [26], die die Ermittlung der relativen komplexen Permittivität und Permeabilität direkt an Pulvern ermöglichen, erforderlich.

Weiterhin bietet der hier gewählte Syntheseweg die Möglichkeit, substituierte hexagonale Kristalle nur mit einer vierwertigen Kationenart zu erzeugen. Ein dafür geeignetes vierwertiges Substitutionsion stellt  $Ti^{4+}$  dar.

Die alleinige Titansubstitution von BHF ist möglich, weil in der durch Schnellkühlung hergestellten amorphen Glasmatrix bereits ein Teil der Eisenionen als  $Fe^{2+}$  „eingefroren“ (ca. 1 wt-%) ist, der während der bottom-up-Kristallisation bei Anwesenheit von  $Ti^{4+}$  nicht mehr oxidiert werden muss. Mit der bewussten Erhöhung des  $Fe^{2+}$ -Anteils in der Schmelze und der Steuerung der  $Fe^{2+}$ -Oxidation während der Temperung sind bei der Glaskristallisationstechnik Vergrößerungen der  $Ti^{4+}$ -Substitutionsrate und damit Erhöhungen der elektromagnetischen Absorption der BHF-Pulver zu erwarten.

## 2 Ziele der Arbeit und Vorgehensweise

Das Promotionsvorhaben hat die Ziele:

- Mikrowellen absorbierende  $\text{Ti}^{4+}$ -substituierte Bariumhexaferrite in einer glasigen Matrix durch Schnellkühlung der Schmelze mit einer Doppelwalzanlage und anschließender bottom-up-Steuerung der Keimbildung und des Kristallwachstums (Glaskristallisationstechnik) zu synthetisieren und dabei
- die Zusammenhänge zwischen Schmelzsubstitution, -temperatur, Redoxverhältnissen (Schmelze/Temperatur), Temperregime und Substitutionsrate/ Gitterplatzbelegung, Kristallgröße/ -aspektverhältnis, Dichte der Pulver zu verstehen sowie
- die Zusammenhänge zwischen Substitutionsrate, Gitterplatzbelegung, Kristallgröße/ -aspektverhältnis, Dichte und den elektromagnetischen Absorptionseigenschaften der BHF-Pulver im Frequenzbereich oberhalb 1 GHz exakte aufzuklären,
- Applikationsuntersuchungen durchzuführen.

Damit werden Syntheseparameter (Schmelzsubstitution, -temperatur, Sauerstoffpartialdruck, Temperregime) mit werkstofflichen Parametern (Substitutionsrate, Gitterplatzbelegung, Kristallgröße/- aspektverhältnis, Dichte) und diese wiederum mit den elektromagnetischen Parametern (Sättigungsmagnetisierung, Koerzitivfeldstärke, Permittivität, Permeabilität) korrelierbar.

Die Vorgehensweise bei der systematischen Untersuchung der  $\text{Fe}^{3+}$ -Substitution durch  $\text{Ti}^{4+}$  in dem mit der Glaskristallisationstechnik hergestellten BHF-pulver ( $\text{BaFe}^{3+}_{12-2x}\text{Fe}^{2+}_x\text{Ti}^{4+}_x\text{O}_{19}$ ) gliedert sich in folgende Schwerpunkte:

- simultane Thermoanalysen zur Untersuchung der Kinetik, der bei der Kristallisation ablaufenden Reaktionen,
- nasschemische Analysen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung (Redoxverhältnis  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ : Cerimetrie, Schmelzsubstitution und Substitutionsrate: ICP-OES),
- elektronenmikroskopische Analysen (REM) zur Charakterisierung von Kristallgröße  $a^*$  bzw.  $c^*$  und Aspektverhältnis  $a^*/c^*$ ,

- röntgenografische Analysen zur qualitativen und quantitativen Phasenanalyse (XRD),
- Ermittlung der statischen Hysteresekurven zur Bestimmung der Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  und Koerzitivfeldstärke  $JH_c$  der synthetisierten BHF-Pulver (Probenvibrationsmagnetometer VSM 7300),
- Dichtemessungen mit einem Gasverdrängungs-Pyknometer (AccuPyc 1330, Micromeritics),
- Mössbaueruntersuchungen zur Charakterisierung der Gitterplatzbelegung in den BHF-Pulvern,
- Ermittlungen der komplexen Permittivitäten und Permeabilitäten der Pulver, mittels des Transmission-Reflexion-Messverfahrens, in Abhängigkeit der Frequenz von 1 bis 18 GHz.

bei Variation

- der Substitution von  $Fe_2O_3$  in der Schmelze mit  $TiO_2$
- der Temperatur und des Sauerstoffpartialdruckes während

a) der Schmelze und

b) der Temperung.

um die Syntheseparameter zu optimieren. Diese Themenkomplexe erfordern umfangreiche Analysen der Zwischenprodukte (Flakes) und Endprodukte (Pulver), die bei der Synthese anfallen, um die Ursache - Wirkung - Beziehungen zu analysieren. Die Einflussgrößen können sich gegenseitig überlagern, wobei der tatsächliche Zusammenhang zwischen Ursache und Wirkung zunächst nicht erkennbar ist.

Mit den damit ermittelten Zusammenhängen können die Syntheseparameter optimiert und hinsichtlich der Eigenschaften maßgeschneiderte BHF-Pulver für Absorbermaterialien in den oben angeführten Applikationsbereichen entwickelt werden.



### 3 Theoretische Grundlagen und Kenntnisstand

#### 3.1 Bariumhexaferrit

##### 3.1.1 Kristall- und Magnetische Struktur

Bariumhexaferrit (BHF,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) ist ein ferrimagnetisches Oxid und hat die Kristallstruktur des Magnetoplumbits. Es gehört zur Gruppe der hexagonalen Ferrite aus dem System  $\text{BaO-MeO-Fe}_2\text{O}_3$  und wird als M-Typ Hexaferrit bezeichnet [27, 28]. Die allgemeine chemische Summenformeln für den M-Typ ist  $(\text{Ba, Sr, Pb})(\text{Fe, Al, Ga})_{12}\text{O}_{19}$ . Beim M-Typ stehen einem Mol der großen zweiwertigen  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen ( $r=0,135 \text{ nm}$  [29]) 12 Mol der deutlich kleineren dreiwertigen  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen ( $r=0,067 \text{ nm}$  [29]) gegenüber. Daraus folgt diese Zusammensetzung:  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Der Begriff Magnetoplumbit wird benutzt [30, 31], da die M-Struktur mit der des Minerals Magnetoplumbit übereinstimmt, das die ideale Formel  $\text{PbO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  hat.

In der Elementarzelle (Abb. 1) sind die Schichten bzw. Stapel in der Reihenfolge  $\text{RSR}^*\text{S}^*$  entlang der kristallographischen c-Achse angeordnet. Die Bausteine  $\text{R}^*$  bzw.  $\text{S}^*$  sind gegenüber den Blöcken R und S  $180^\circ$  um die c-Achse verdreht.

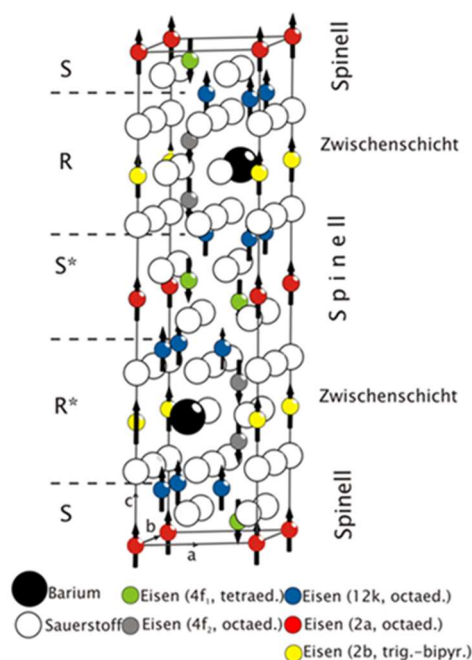


Abb. 1: Elementarzelle von BHF ( $2^* \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) [17]

Die Einheitszelle enthält zwei Formeleinheiten ( $2 \cdot \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ). Die kristallographische Raumgruppe der M-Struktur ist P63/mmc und die Kristallklasse ist 6/mmm. Die Länge der a-Achse beträgt 0,5892 nm und 2,3183 nm für die c-Achse [27, 32, 33].

Die einzelnen Sauerstoffionen bilden in der [001] Richtung eine kubisch bzw. hexagonal dichte Kugelpackung (ABCABC bzw. ABAB).

Die Basiseinheit S ist ein **Spinell-Block**. Er besteht aus zwei Sauerstoffschichten mit jeweils 4 Sauerstoffatomen. Die Dicke einer Sauerstoffschicht beträgt stets etwa 0,23183 nm. Der gesamte S-Block ist etwa 0,481 nm hoch. Der S-Block ist zweifach positiv geladen:  $[\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_8^{2-}]^{2+}$ .

Der R-Block besteht aus drei Sauerstoffschichten, von denen die mittlere Schicht die großen  $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen anstelle von Sauerstoff enthält. Dieser Block ist zweifach negativ geladen:  $[\text{Ba}^{2+}\text{Fe}_6^{3+}\text{O}_{11}^{2-}]^{2-}$ .

So liegen in dem M-Typ Ferrit fünf Sauerstoffschichten übereinander (zwei Schichten aus S-Block und drei Schichten aus R-Block). Aus der Kenntnis der Anzahl der Sauerstoffschichten ist es möglich, die Länge der c-Achse abzuschätzen. Auf Grund der zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle kommt man auf zehn Sauerstoffschichten ( $\text{RSR}^*\text{S}^* \Rightarrow 3+2+3+2$  Sauerstoffschichten), die 2,3183 nm für die Länge der c-Achse [34] ergeben.

Zwischen den kubisch bzw. hexagonal dicht gepackten Sauerstoffschichten befinden sich in den Lücken die  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen auf fünf verschiedenen Positionen mit drei verschiedenen Sauerstoff-Koordinationen (s. Tabelle 1).

*Tabelle 1: Zusammenfassung der Gitterpositionen der  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen, deren Sauerstoff-Koordination in den jeweiligen Blöcken und die sich ergebenden Spinrichtungen in einem BHF-Molekül*

Gitterplatz	Koordination	Anzahl von $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen	Block	Spinrichtung
12k	oktaedrisch	6	R-S	up
4f1	tetraedrisch	2	$\text{S}^*$	down
4f2	oktaedrisch	2	$\text{R}^*$	down
2a	oktaedrisch	1	S	up
2b	trig.-bipyramidal	1	R	up

Im S-Block gibt es tetraedrisch ( $4f_1$ , in Abb.1 grün) und oktaedrisch (2a, in Abb.1 rot) koordinierte  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen. Die Position 12k ist ebenfalls oktaedrisch von Sauerstoffionen umgeben, befindet sich jedoch genau zwischen dem R- und S-Block und ist in Abb.1 blau dargestellt. Der R-Block beinhaltet außerdem noch eine oktaedrische Koordination mit einem  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion ( $4f_2$ , in Abb.1 grau) und ein fünffach koordiniertes  $\text{Fe}^{3+}$ -Kation (2b, in Abb.1 gelb).

In der BHF-Einheitszelle stellt sich unterhalb der Curietemperatur ( $T_c \approx 720 \text{ K}$ , [31]) ohne Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes spontan eine Magnetisierung ein. Ursachen dafür sind, dass die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen paramagnetisch sind und magnetische Momente besitzen, die indirekt über die Sauerstoffionen miteinander wechselwirken, sodass die in Tabelle 1 dargestellten Spinrichtungen kollinear zur c-Achse entstehen. Die dazu notwendigen relativ weit reichenden Austauschwechselwirkungen werden in [16, 35, 36] beschrieben.

Das  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion hat eine Elektronenkonfiguration, die in der 3d-Schale fünf ungepaarte Elektronen und somit fünf magnetische Spinmomente  $\mu_B$  (Bohrsches Magneton  $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2$ ) aufweist. Das magnetische Moment eines  $\text{Fe}^{3+}$ -Ions beträgt somit bei  $0^\circ\text{K}$  [16, 28, 34]:

$$m_i(\text{Fe}^{3+}, 0^\circ\text{K}) = 5 \mu_B \quad (3.1)$$

Die Ausrichtung der Spinmomente wird maßgeblich von der Lage der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen in Bezug zu den umgebenden Sauerstoffionen bestimmt. Mit Hilfe der 2p Orbitale der Sauerstoffionen "koppeln" benachbarte  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen magnetisch miteinander. Dabei wird die Richtung des Spins vom Abstand der Sauerstoffionen und Winkel der O-Fe-O Bindung entscheidet bestimmt [37, 38]. Mit der Messung der Sättigungsmagnetisierung, dem Mössbauer-Effekt, der NMR-Spektroskopie und Neutronenbeugung kann man die Stärke der Austauschwechselwirkungen zwischen Sauerstoff und den metallischen Kationen bestimmen. Je näher der Winkel der O-Fe-O Bindung an  $180^\circ$  liegt, umso größer ist der Austauschparameter [37]. Es ist bekannt, dass die größte positive quantenmechanische Austauschwechselwirkung der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf dem 2b-Gitterplatz vorliegt. Eine relative schwache positive Austauschwechselwirkung der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ergibt sich auf den oktaedrisch koordinierten 12k- und 2a-Gitterplätzen und eine negative Austauschwechselwirkung auf den  $4f_1$ - und  $4f_2$ -Gitterplätzen [16].

In der Tabelle 1 sind die Spinrichtungen auf den verschiedenen BHF-Gitterplätzen zusammengefasst dargestellt. Man erkennt, dass ein resultierendes Moment von 4 up Spins ( $\uparrow$ ) die Verbindung BHF kennzeichnet. Wenn alle paramagnetischen Ionen  $\text{Fe}^{3+}$

sind, ergibt dies bei 0°K ein magnetisches Gesamtmoment von  $4\uparrow \cdot 5 \mu_B = 20 \mu_B$  pro Formeleinheit  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  bzw.  $40 \mu_B$  pro Elementarzelle.

Gl. (3.2) veranschaulicht die Berechnung der theoretischen gesamten Magnetisierung  $M$  der BHF-Elementarzelle bei 0°K:

$$M = 2(6m_{12k} + m_{2a} + m_{2b} - 2m_{4f1} - 2m_{4f2}) = 40 \mu_B \quad (3.2)$$

In einem BHF-Material bildet sich ähnlich den oben dargelegten Wechselwirkungen, jetzt jedoch aufgrund der Magnetisierungen der Elementarzellen unterhalb der Curietemperatur spontan eine Domänenstruktur aus, die kein Streufeld generiert. Domänen bzw. Weiss'sche Bezirke sind Bereiche homogener Magnetisierung, d.h. alle Magnetisierungen der Elementarzellen sind hier gleichgerichtet. Um die notwendige Gesamtenergie im gesamten BHF-Material minimal zu halten, entstehen auch Domänen mit anderen Magnetisierungsrichtungen. Zwischen den unterschiedlich ausgerichteten Domänen drehen sich die Magnetisierungen der Elementarzellen stetig in die Richtung der benachbarten Domäne. Diese Bereiche sind deutlich kleiner als die Domäne und sind als Blochwände bekannt.

Wird das BHF-Material von einem größer werdenden Magnetfeld durchdrungen, verschieben sich die Blochwände, sodass Domänen mit Magnetisierungen in Magnetfeldrichtung größer und andere kleiner werden. Gleichzeitig nimmt die Domänenwandenergie zu. Danach drehen sich die Magnetisierungsvektoren der Domänen aus der bei der spontanen Magnetisierung entstandenen Richtung in Richtung des äußeren Magnetfeldes – zuerst reversibel, bei weiterer Steigerung des Magnetfeldes irreversibel. Die Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  ist erreicht, wenn alle Magnetisierungen der Einheitszellen sich in Richtung des äußeren Feldes gedreht haben.

Wird das äußere Magnetfeld abgeschaltet, verbleibt im BHF-Material ein Restmagnetismus. Dieses "Restmagnetfeld" ist charakteristisch für hartmagnetische Werkstoffe. Es wird mit der Remanenz  $B_R$  in [T] bzw.  $M_R$  in [A/m] beschrieben.

Die gesamte Hysteresekurve  $M(H)$  von BHF-Materialien, die bei quasistatischen Änderungen eines äußeren Magnetfeldes entsteht, ist in Abb. 2 dargestellt.

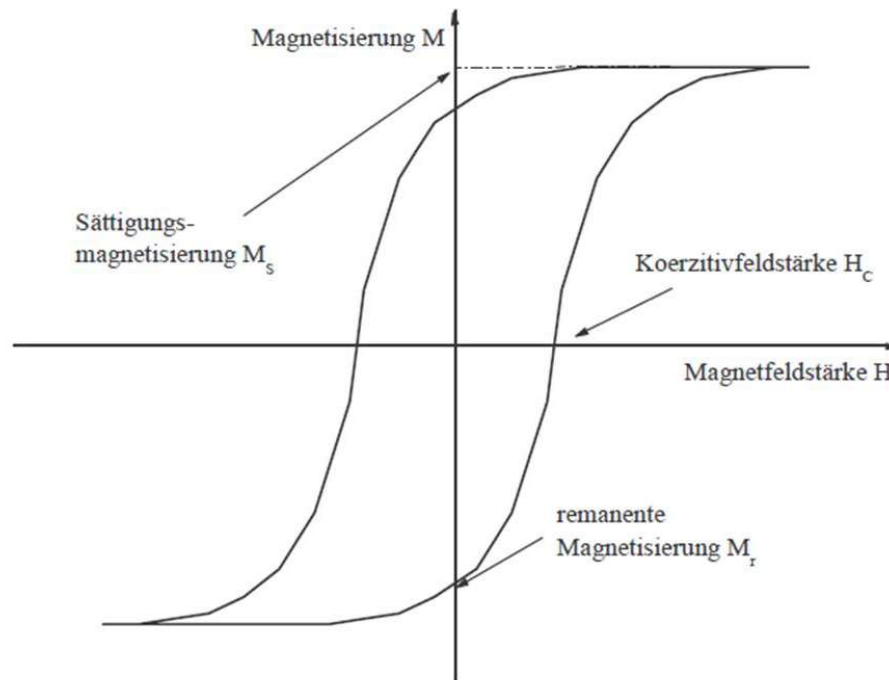


Abb. 2: Hystereseschleife eines typischen Ferrimagneten

Tabelle 2 enthält charakteristische Kennwerte von keramisch hergestellten, nicht substituierten BHF-Material.

Tabelle 2: Zusammenfassung magnetischer Eigenschaften von keramisch hergestellten, nicht substituierten BHF-Material [39, 40]

Material	Koerzitivfeldstärke		Remanenz		Sättigungsmagnetisierung
	$JH_c$ [kA/m]	$BH_c$ [kA/m]	$B_r$ [mT]	$M_r$ [kA/m]	$M_s$ [kA/m]
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	250...340	120...280	200...400	130..200-	110...250

Weiterhin existiert für jedes ferromagnetische Material eine kritische Größe, auch für BHF-Materialien, unterhalb derer es keine Blochwände mehr geben kann. Das Teilchen ist dann eindomänig und wird bei weiterer Größenreduzierung superparamagnetisch.

Die magnetostatische Energie eines Eindomänenteilchens ist abhängig von der momentanen Richtung der Magnetisierung relativ zur c-Achse (bei vorausgesetzter uniaxialer Anisotropie) und dem äußeren Feld. Diese Energie wird durch Oberflächeneffekte beeinflusst. Die Theorie zu solchen Systemen nicht wechselwirkender Teilchen stammt von Stoner-Wohlfarth-Modell [20]. Das Modell geht davon aus, dass die Magnetisierung im betrachteten Volumen immer homogen ist und die Partikel exakt

sphärisch sind. Dadurch können sie magnetisch mit  $M_S$ , der Sättigungsmagnetisierung, beschrieben werden. Die Bildung von Domänen oder Spinwellen ist also nicht Teil dieses Makrospin-Modells, was natürlich eine starke Vereinfachung darstellt. Das Modell ermöglicht jedoch, den Ummagnetisierungsprozess näherungsweise analytisch zu beschreiben.

Die Bindung der Magnetisierung an der c-Achse ist die magnetokristalline Anisotropie. Kenngröße für diese magnetokristalline Anisotropie ist die Konstante  $K$ . Im hexagonalen  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  wird diese in Vorzugsrichtung mit  $K_1$  beschrieben. Sie beträgt  $360 \text{ kJ/cm}^3$  [34].

Aus der magnetokristalline Anisotropie  $K_1$  ergibt sich die intrinsische Anisotropie-Feldstärke  $H_A$  [A/m] [16, 41]. Es gilt:

$$H_A = 2K_1/M_S \quad (3.3)$$

Sie stellt die theoretisch größte Koerzitivfeldstärke  $JH_C$  in [A/m] eines ferromagnetischen Teilchens dar. Real wird sie um die Feldstärke aus der Formanisotropie des Teilchens gemindert. Es gilt für Eindomänen-Teilchen gemäß der Stoner-Wohlfarth –Theorie [41]:

$$JH_C = 0,48 (H_A - \Delta N \cdot M_S) \quad (3.4)$$

wobei  $\Delta N$  die Differenz zwischen den Entmagnetisierungsfaktoren in der c-Richtung und a-b-Ebene und das Produkt  $\Delta N \cdot M_S$  die Feldstärke infolge Formanisotropie darstellen.

Die Koerzitivfeldstärke  $JH_C$  gibt an, welche Feldstärke nötig ist, um eine magnetisierte Probe zu entmagnetisieren.

Gemäß Gl. (3.2) und (3.4) gibt es zwei Möglichkeiten die magnetischen Eigenschaften von BHF zu verändern.

Zunächst sind die Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  und demzufolge auch die Anisotropiefeldstärke  $H_A$  durch gezielte Substitutionen der  $\text{Fe}^{3+}$ -Kationen im  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  maßgeschneidert veränderbar [16, 28, 33, 34, 38, 42].

Prinzipiell ist die Substitution von den  $\text{Fe}^{3+}$  durch andere paramagnetische Ionen oder durch diamagnetische Ionen möglich. Andere paramagnetische Ionen besitzen geringere magnetische Momente als das  $\text{Fe}^{3+}$ -Ion. Diamagnetische Ionen haben ein magnetisches Spinmoment von  $\mu_B = 0$  und können damit entsprechend der Substitution auf den BHF-Gitterplätzen das magnetische Gesamtmoment  $M$  der Einheitszelle bzw. die

Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  des Bulkmaterials und die magnetische Anisotropiefeldstärke  $H_A$  vergrößern (Spindown-Plätze) oder verringern (Spinup-Plätze).

Bekannte Kationensubstitutionen von  $Fe^{3+}$ -Ionen in BHF sind [15, 16, 23, 42-44]:

- + dreiwertige Kationen, wie  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$  (allgemein:  $Me^{3+}$ ), sodass sich feste chemische Lösungen der Art  $BaMe_xFe_{12-x}O_{19}$  bilden oder
- + gemischtvalente Paare, wie z.B.  $Co^{2+}$  und  $Ti^{4+}$  oder  $Mn^{2+}$  und  $Ti^{4+}$ , sodass  $BaCo_xTi_xFe_{12-2x}O_{19}$  oder  $BaMn_xTi_xFe_{12-2x}O_{19}$  entstehen.

Eine weitere Stellschraube für das magnetisch anisotrope Verhalten von BHF ist die Veränderung der Formanisotropie, da gilt

$$\Delta N = f(a/c) \quad (3.5)$$

Die Beeinflussung des Aspektverhältnisses  $a/c$  ist durch Steuerung der Keimbildung und Kristallwachstum möglich [16, 34]

### 3.1.2 Hochfrequenzeigenschaften

Elektrische und magnetische Felder im Frequenzbereich von 10 kHz bis 300 GHz werden als hochfrequent bezeichnet. In diesem Bereich wechseln die elektrischen sowie die magnetischen Felder in jeder Sekunde mehrere Tausend bis Millionen Male ihre Richtung.

In diesem Frequenzbereich können sich elektromagnetische Wellen von der Quelle ablösen und in den Raum ausbreiten. Durch diesen Prozess wird Energie in den elektrischen und magnetischen Anteilen des elektromagnetischen Feldes von der Quelle in den Raum abgestrahlt. Die Strahlungsleistung pro Flächeneinheit wird auch als Strahlungsintensität bezeichnet und ist gleich dem vektoriellen Produkt aus elektrischer und magnetischer Feldstärke [45].

Die Hochfrequenztechnik wie gesagt umfasst einen sehr großen Frequenzbereich, der von Frequenzen im 10 kHz-Bereich (VLF-Very Low Frequency) für die weltweite Funknavigation über den Millimeterwellenbereich (EHF-Extremely High Frequency) bis zu Frequenzen des optischen Spektralbereichs reicht. Diese Frequenzbereiche sind in Abb. 3 dargestellt.

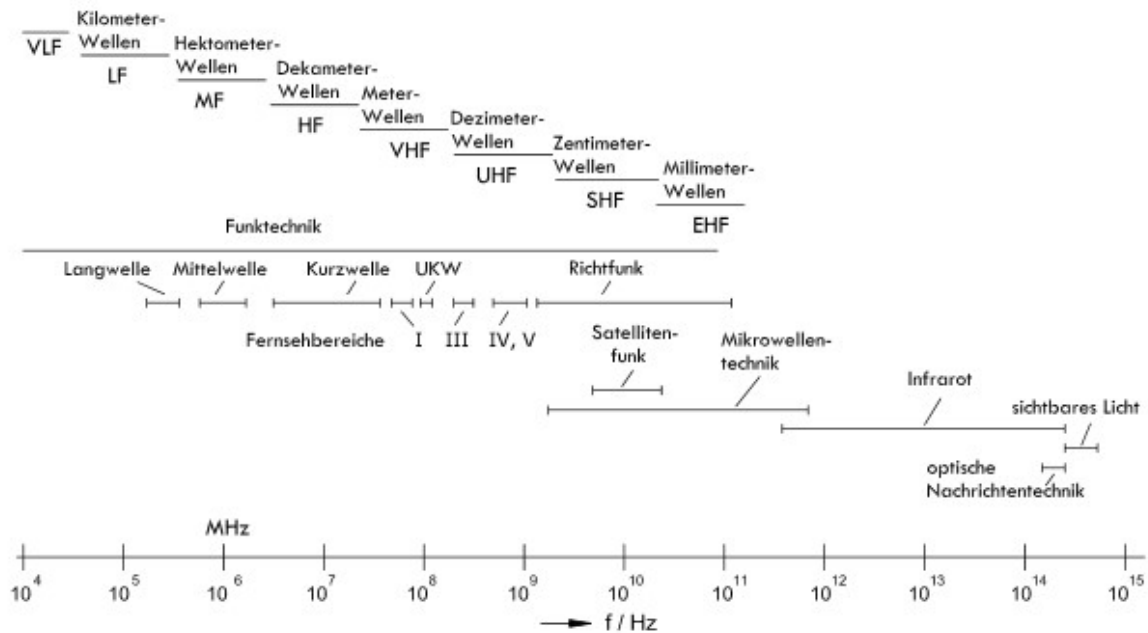


Abb. 3: Frequenzbereiche der Hochfrequenztechnik [46]

Das Feld besteht aus einem H-Feld und E-Feld, das mit steigender Frequenz immer enger miteinander gekoppelt ist. Im Hochfrequenzbereich ( $f < 30$  kHz) spricht man deshalb von elektromagnetischer Strahlung bzw. elektromagnetischen Wellen.

Durch das H-Feld können abhängig von der Höhe der Frequenz verschiedene Verlustmechanismen in ferrimagnetischen Materialien wirksam werden:

- Blochwandresonanzen, inhomogene Drehungen, Resonanzverluste,
- Spinwellenrelaxationen (Magnonen/Phononen-, Magnonen/Phononen- Wechselwirkungen),
- Elektronenresonanzen,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  Elektronen- Hoppingprozesse.

1946 entdeckte Griffith das Phänomen der ferromagnetischen Resonanz, indem er die Frequenzabhängigkeit der komplexen Permeabilität bis in den Frequenzbereich zu einigen GHz untersuchte [45]. Die spektrale Abhängigkeit der komplexen Permeabilität der Werkstoffe erzeugt dabei typische Dispersionsgebiete, die mit Relaxationsverlusten verbunden sind (vgl. Abb. 4). Das niederfrequente Relaxationsgebiet ist auf Blochwandverschiebungen und die partielle Vernichtung von magnetischen Bereichen und Blochwänden beim Magnetisierungsprozess, auf Nachwirkungseffekte bzw. instabile induzierte Anisotropien, thermische bzw. magnetische Fluktuationen zurückzuführen. Das mittelfrequente Relaxationsgebiet ist Blochwandresonanzen zuordenbar, verbunden mit einem zweiten Maximum des Imaginärteiles der komplexen Permeabilität. Bei



Frequenzerhöhung tritt ein weiteres Dispersionsgebiet auf, welches auf die natürliche ferrimagnetische Resonanz zurückgeführt wird. Dieser Verlustmechanismus beruht auf Spinwellen- bzw. Magnon Phonon Wechselwirkungen mit Energieabsorption.

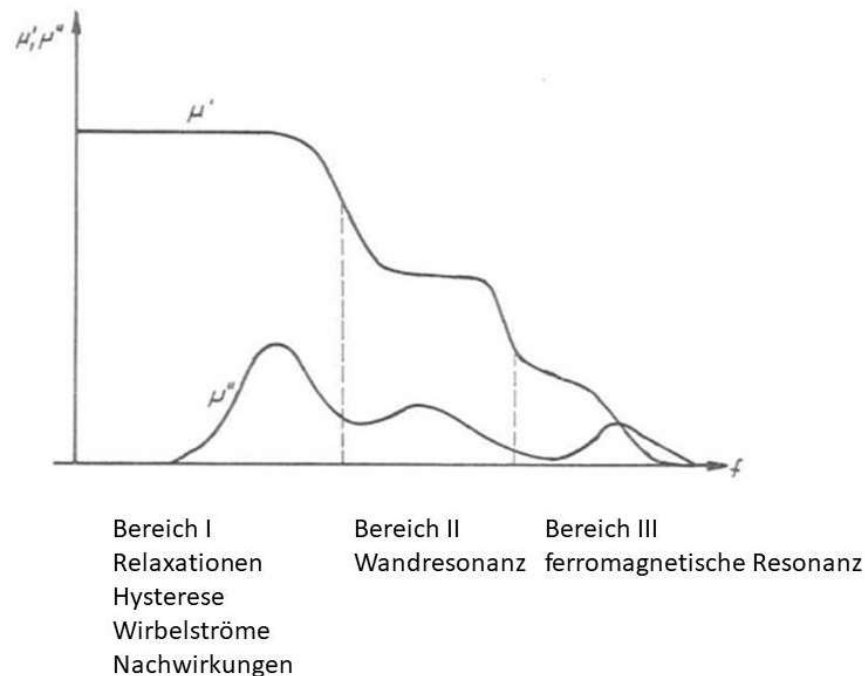


Abb. 4: Relaxationsbereiche der komplexen Permeabilität als Funktion der Frequenz [45]

Durch das E-Feld einer elektromagnetischen Welle können abhängig von der Frequenz verlustbehaftete Polarisierungen von im Material vorhandenen geladenen Teilchen oder Bereiche angeregt werden.

Die elektromagnetischen Hochfrequenzeigenschaften von Ferriten lassen sich durch die Permeabilität  $\mu$  und Permittivität  $\varepsilon$  darstellen.

In einem externen oszillierenden magnetischen Feld ergibt sich die relative magnetische Permeabilität als

$$\mu_r = \mu' - i\mu'' \quad (3.6)$$

und die relative Permittivität als

$$\varepsilon_r = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (3.7)$$

Beide sind eine Funktion der Frequenz  $f$  des anregenden Feldes. Die Imaginärteile  $\mu''$  und  $\varepsilon''$  sind ein Maß für die auftretenden Verluste.

Bei Eindringen des elektrischen Feldes wird ein internes Feld im Material erzeugt, das Bewegungen von freien oder gebundenen Ladungen induziert. Diese Ladungen können Elektronen oder Ionen, aber auch Ladungspaare sein. Die Ladungspaare als Dipole erfahren eine Kraft, die sie zur Ausrichtung gegenüber dem Feld treibt. Ebenso verhalten sich isolierte Defekte bzw. Defektpaare. Trägheit und Reibung im Gitter sowie die Elastizität des Gitters wirken der Ausrichtung entgegen und verursachen somit eine Dämpfung der Anregungswelle, die in Form von Wärme im Material verbleibt. Die Kombination dieser eben erwähnten Effekte äußert sich in Summe im Parameter  $\varepsilon''$ .

Aus den Komponenten der komplexen Permittivität  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  lässt sich der Verlusttangens nach Gl. (3.8)

$$\tan\delta(f) = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.8)$$

definieren, der in der Literatur für einige wenige Anwendungen von Mikrowellenstrahlung als Heizquelle angegeben ist [47]. Über den dielektrischen Verlusttangens lässt sich eine Aussage in Bezug auf Mikrowellenstrahlung als Erwärmungsquelle für das jeweilige Material treffen [48]. Die eingetragene Leistung lässt sich näherungsweise nach Gl. (3.9)

$$P = 2\pi f \varepsilon_0 \varepsilon' \tan\delta |E|^2 \quad (3.9)$$

ermitteln, wobei  $|E|$  der Betrag des internen elektrischen Feldes ist. Die eingetragene Leistung ist somit frequenzabhängig und wird maßgeblich auch durch  $\varepsilon'$  und  $\varepsilon''$  bestimmt.

In ähnlicher Weise können Betrachtungen zur magnetischen Komponente der Mikrowellenstrahlung angestellt werden. Der relevante Parameter ist hier die Permeabilität  $\mu$  des Materials. In Analogie zur Permittivität lässt sich ebenfalls ein Verlusttangens nach Gl (3.10)

$$\tan\delta(f) = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (3.10)$$

definieren. Gleiches gilt für die eingetragene Leistung in Gl.(3.11).

$$P = 2\pi f \mu_0 \mu' \tan\delta |H|^2 \quad (3.11)$$

Der Verlusttangens  $\tan\delta$  kann weiterhin nach Gl. (3.12)

$$\tan\delta(f) = \tan\delta_h + \tan\delta_{ec} + \tan\delta_r \quad (3.12)$$

in verschiedene Beiträge zerlegt werden. Dabei bedeutet  $h$  den Hystereseverlust,  $ec$  den Wirbelstromverlust (eddy current) und  $r$  einen Restbeitrag wie z.B. Resonanzverluste, deren Bedeutung bei steigender Frequenz zunimmt. Die Hystereseverluste treten beim Durchlaufen einer B-H Hystereseschleife in Folge von Ummagnetisierung auf und tragen so zur Erwärmung bei. Der dabei stattfindende Energieverlust  $W_h$  lässt sich in integraler Weise über Gl. (3.13)

$$W_h = \oint B dH \quad (3.13)$$

beschreiben. Beeinflusst wird dieser Teil des Verlusts vor allem durch Porosität, Korngröße und auch enthaltene Verunreinigungen. Für den Betrag des Wirbelstromverlustes sind maßgeblich die Leitfähigkeitseigenschaften des Materials verantwortlich. Titan substituierte BHF können bei dem durch einen Wechsel der Oxidationsstufen zwischen  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  Elektronen „springen“ und somit eine Leitfähigkeit erzeugen. Ebenfalls in Analogie zur elektrischen Feldkomponente lässt sich im magnetischen Bereich im Zusammenhang mit den Wirbelstromverlusten eine Eindringtiefe definieren.

Das Frequenzverhalten von magnetischen Momenten in einem äußeren Feld wird durch die Landau-Lifschitz-Gilbert-Gleichung beschrieben [49]:

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma \left( \vec{M} \times \vec{H}_{eff} \right) - \frac{\alpha_{eff}}{M_s} \left( \vec{M} \times \frac{\partial \vec{M}}{\partial t} \right) \quad (3.14)$$

Um den Effekt der ferromagnetischen Resonanz genauer zu betrachten, wird vorerst von einzelnen verlustfreien magnetischen Partikeln ausgegangen.

Der erste Term der Gleichung (3.14) stellt die Präzessionsbewegung der magnetischen Momente in einem effektiven Feld  $H_{eff}$  dar, wobei  $\gamma$  das gyromagnetische Verhältnis ist. Dieses bezeichnet die Proportionalitätskonstante zwischen dem Elektronenspin und dem magnetischen Spinmoment, das sich für verschiedene magnetische Elemente mittels des Landé-Faktors berechnen lässt. Für Elektronenspins ist:

$$\gamma = \frac{e}{2mc} \cdot g_e \quad (3.15)$$

Hierbei ist  $g_e$ : Landé-Faktor des Elektrons,  $e$ : Elektronenladung,  $m$ : Elektronenmasse und  $c$ : Lichtgeschwindigkeit.

Die Präzessionsbewegung des Spins ist im Allgemeinen gedämpft. Innerhalb einer Zeit der Größenordnung von  $10^{-8}$  s klingt sie ab, d.h., die Magnetisierung stellt sich in Richtung von  $H_{eff}$  ein (Abb. 5a). Die Präzessionsbewegung kann jedoch durch ein senkrecht zu  $H_{eff}$  gerichtetes hochfrequentes Wechselfeld  $H_{hf}$  aufrechterhalten werden, wobei dem Hochfrequenzfeld Energie entzogen wird (Abb. 5b). Dämpfungen im ferromagnetischen Material führen zu einem Abklingen der Bewegung, sodass der Magnetisierungsvektor keine Kreis- sondern eine Spiralbahnbewegung beschreibt. Dies bezeichnet man als ferromagnetische Resonanz. Dieses Verhalten wird durch den zweiten Term in Gleichung (3.14) ausgedrückt. Der effektive Dämpfungsparameter  $\alpha_{eff}$  setzt sich aus intrinsischen und extrinsischen Dämpfungsmechanismen zusammen [50, 51].

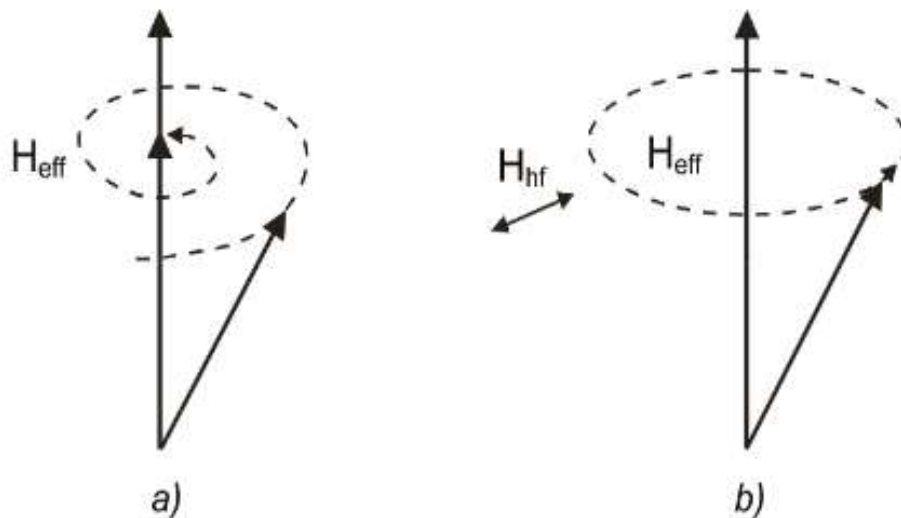


Abb. 5: Schematische Darstellung einer gedämpften (a) und einer ungedämpften Spinpräzession (b) um ein effektives Feld  $H_{eff}$  für ein anliegendes HF-Feld  $H_{hf}$

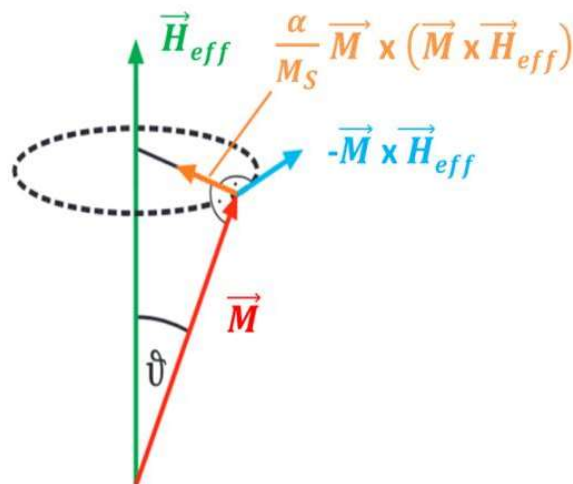


Abb. 6: Sind effektives Magnetfeld  $H_{eff}$  (grün) und Magnetisierung  $M$  (rot) nicht parallel zueinander, entsteht ein Drehmoment (blau) senkrecht zur Ebene, die von  $H_{eff}$  und  $M$  aufgespannt wird, welches eine Präzession der Magnetisierung um die Richtung des effektiven Magnetfeldes bewirkt. Die Einführung eines Dämpfungsterms stellt also einer zusätzlichen Vektorkomponente (orange) dar.

Man unterteilt die HF-Materialien grob in RAM- (Resistive Radioabsorbing Material) und CRAM- (Currentless Radioabsorbing Material) Materialien [52]. Der Unterschied der CRAM und RAM-Materialien liegt darin, dass die RAM von Strom durchflossen sind und die CRAM nicht.

Unter den RAM-Materialien versteht man die leitfähigen HF-Materialien, unter den CRAM Materialien die eingeschränkt leitfähigen Materialien.

Ferrite ordnen sich also in das CRAM-Material speziell unter den CRM (Currentless Radiofrequency Material)-Materialien ein. Die Schichtdicken der Volumenmaterialien betragen ungefähr  $> 100 \mu\text{m}$ . Die noch zu diskutierenden ferrimagnetischen Schichten (Schichtdicke  $< 1 \mu\text{m}$ ) ordnen sich in die CRC- (Currentless Radiofrequency Coating) Materialien ein.

Die HF-Verhältnisse in Volumen (bulk) und Schichtmaterialien sind grundsätzlich verschieden [53]. Während in ferromagnetischen Volumenmaterialien der einzelne Spin in Wechselwirkung mit der jeweiligen kristallinen Struktur (Gitter) und den benachbarten Spins steht, so ist die Bindung in einer dünnen ferromagnetischen Schicht nur von der Beziehung der Spins untereinander (der nächsten Nachbarn) gekennzeichnet. Man spricht von der statistischen Nahordnung.

## 3.2 Titan substituierte Bariumhexaferrite

### 3.2.1 Substitution von $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen durch $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen

Da die elektromagnetischen Eigenschaften des im Focus stehenden BHF ( $\text{Ba}^{2+}\text{Fe}_{12}^{3+}\text{O}_{19}^{2-}$ ) beträchtlich von den kleinen Kationen beeinflusst werden, steht deren Substitution im Vordergrund. Für  $\text{Fe}^{3+}$  wurden schon viele Substitutionsversuche unternommen [34]. Die Substitution kann dabei einfach in der Ersetzung des  $\text{Fe}^{3+}$  Kations durch andere dreiwertige Kationen, z.B.  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  oder  $\text{La}^{3+}$ , bestehen. Ebenso sind gekoppelte Substitutionen von  $\text{Fe}^{3+}$  durch z.B.  $\text{Co}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$   $\text{Zn}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  möglich [15, 16, 23, 42-44].

Wesentliche Ergebnisse zu  $\text{Al}^{\text{II}}/\text{Ti}^{\text{IV}}$ -Substitutionen von Bariumhexaferriten sind in den Tabelle 3 und Tabelle 4 zusammengefasst (Tabellen aus [54] mit zusätzlichen Ergebnissen).

Es ist nicht nur wichtig, die  $\text{Fe}^{3+}$  - Ionen zu ersetzen, sondern auch auf welche Gitterpositionen die Substitution erfolgt. Das bestimmt die indirekten magnetischen Austauschwechselwirkungen zwischen den Kationen über die Sauerstoffionen und damit für das elektromagnetische Verhalten.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass partielle Substitutionen der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen im Hexaferrit zu signifikanten Änderungen seiner Morphologie und magnetischen Eigenschaften führen können. Insbesondere die ferromagnetische Resonanzfrequenz  $f_R$  (FMR) wird durch die Substitutionen reduziert – bis in die Frequenzbereiche hinein, die für die zu entwickelnden mikrowellenabsorbierenden EMV-Materialien interessant sind.

Generell sollte man erwarten, dass kleinere Kationen, die Tetraederplätze ( $4f_1$ ) besetzen und die Oktaederplätze ( $4f_2$ ,  $2a$ ,  $2k$ ) durch größere Kationen belegt werden. Für die jeweilige Koordination der Ionen spielt neben dem Radius auch die Elektronenkonfiguration eine Rolle.

Da aber die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  (Tabelle 4) anfänglich sinkt, muss die  $\text{Fe}^{3+}$ -Substitution durch diamagnetische  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen vor allem auf dem oktaedrischen Untergitter  $4f_2$  oder auch  $12k$ ,  $2a$  erfolgt sein, dessen Magnetisierung parallel („spin up“) zur Gesamtmagnetisierung des Bariumhexaferrites ausgerichtet ist (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 3: Einfluss von  $A^{II}/Ti^{IV}$ -Substitutionen auf die Morphologie von Bariumhexaferriten [54]

Zusammensetzung	erreichte Substitutionsraten		Aspekt-verhältnis bei (x,y) <sub>max</sub> a/c	bevorzugte Untergitter		am stärksten beeinflusste Gitterkonstanten	Herstellungsverfahren	Literatur
	x <sub>max</sub>	y <sub>max</sub>		A <sup>II</sup>	Ti <sup>IV</sup>			
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	0	0	3,946	-	-	-	Glaskristallisation	[55]
BaCo <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> Fe <sub>12-x-y</sub> O <sub>19</sub>	2	12	-	4f <sub>1</sub> 2b 12k	4f <sub>2</sub> 12k 2a	-	nicht bekannt	[42, 56, 57]
	4		-	4f <sub>1</sub>	12k	a und c wachsen	Festkörperreaktion	[58]
BaMn <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> Fe <sub>12-x-y</sub> O <sub>19</sub>	0,8		3,936	4f <sub>1</sub> 12b	4f <sub>2</sub> 12a	a wächst	Milling and High-Pressure Ultrasonic Method	[59]
	2		3,92	12k, 4f <sub>1</sub>			nicht bekannt	[60-62]
BaNi <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> Fe <sub>12-x-y</sub> O <sub>19</sub>	0,3		-	-	-	-	Metallorganische Pecursor-Methode	[63]
	1,3		-	4f <sub>2</sub> , 2a, 12k		-	Festkörperreaktion	[64]
BaZn <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> Fe <sub>12-x-y</sub> O <sub>19</sub>	2		3,947	4f <sub>1</sub>	4f <sub>2</sub> 12k	a und c wachsen linear	Gefriertrocknung aus der Lösung	[65]
			4,293	-	-	-	Keramische Methode	[66]
BaCu <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> Fe <sub>12-x-y</sub> O <sub>19</sub>	1,25		-	2b	4f <sub>2</sub>	-	Sol-gel	[67]

Tabelle 4: Einfluss von  $A^{II}/Ti^{IV}$ -Substitutionen auf die magnetischen Eigenschaften von Bariumhexaferriten [54]

Zusammensetzung	Substitutionsraten		statische magnetische Eigenschaften		FMR $f_R$ [GHz]	Herstellungsverfahren	Literatur
	x	y	$JH_c$ [kA/m]/[kOe]	$M_s$ [kA/m]/[emu/g]			
BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	0	0	398/5	-/70	47,6	Glaskristallisation	[55]
BaCo <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> Fe <sub>12-x-y</sub> O <sub>19</sub>	0,2		294/-	-	-	Citrat-Pecursor-Methode	[68]
	0,4		303/-	-	-		
	0,6		165/-	-	-		
	0,775		80/1	-/60	-	Glaskristallisation	[69]
	1,3		20/0,25	-/38	2,56	Keramische Methode	[42]
	< 1,25		-	-	< 0,5		[56]
	> 1,25				...2		
	1		-	-	0,33	Co-Präzipitation	[70]
	1,25		4,4/0,055	-	0,7-1,4		[71]
	4		0,024	-	-	Festkörperreaktion	[58]
BaMn <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> Fe <sub>12-x-y</sub> O <sub>19</sub>	0,2		200,13/-	303,13/-	24,23	Milling and High-Pressure Ultrasonic Method	[59]
	0,4		112,72/-	327,06/-	23,62		
	0,6		89,11/-	295,15/-	19,90		
	0,8		9,18/-	231,33/-	16,44		
	1,25-2,5		-	-	15,9-3,9	Keramische Methode	[72]
BaNi <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> Fe <sub>12-x-y</sub> O <sub>19</sub>	0,2		320/-	-	-	Citrat-Pecursor-Methode	[68]
	0,4		255/3,2	-/57,5	-		
	0,6		221/-	-	-		
	1,3		-/0,33	-/29,58	-	Festkörperreaktion	[64]
BaZn <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> Fe <sub>12-x-y</sub> O <sub>19</sub>	0,2		304/-	-	-	Citrat-Pecursor-Methode	[68]
	0,4		260/-	-	-		
	0,6		95,5/1,2	-/73,6	-		
	1		-/0,031	-/43,5	-	Keramische Methode	[66, 73]
	1,5		-/0,017	-/33,5	-		
	2		-/0,005	-/5,7	-		
BaCu <sub>x</sub> Ti <sub>y</sub> Fe <sub>12-x-y</sub> O <sub>19</sub>	0,75		-/1,26	-	16,7	Sol-gel	[67]



Die alleinige  $\text{Fe}^{3+}$ -Substitution durch  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen ist aufgrund der signifikanten Beeinflussung [74] der magnetischen Anisotropie von BHF für Hochfrequenzanwendungen von besonderem Interesse und auch Gegenstand systematischer Untersuchungen in dieser Arbeit.

Die Glaskristallisationstechnik bietet die Möglichkeit, substituierte hexagonale Kristalle nur mit einer vierwertigen Kationenart zu erzeugen, weil in der durch Schnellkühlung hergestellten amorphen Glasmatrix bereits ein Teil der Eisenionen als  $\text{Fe}^{2+}$  „eingefroren“ (ca. 1 Ma-%) ist, der während der bottom-up- Kristallisation bei Anwesenheit von  $\text{Ti}^{4+}$  nicht mehr reduziert werden muss.

Verschiedene Ti-substituierte Bariumferrite wurden zwar bereits in [75] über Festphasenreaktionen in Luft im Temperaturbereich 1250 -1270°C hergestellt, jedoch ist die Substitutionsrate im BHF auf  $x = 0,9$  limitiert, weil hier keine Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  stattfindet und die Magnetoblumbitphase in dem Stoffsystem  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  bei diesen Temperaturen mit anderen Phasenbildungen konkurriert [76]. Auch der Versuch in [77] über die keramische Route eine Substitutionsrate von  $x = 2$  zu realisieren, wie im Batiferit - einem in der Westeifel gefundenen ferrimagnetischen Mineral  $\text{BaFe}_{10}\text{Ti}_2\text{O}_{19}$  [77], gelang phasenrein nur bis zu  $x = 0,6$ . Ab dieser Substitutionsrate wurden röntgenografisch zusätzliche Reflexe detektiert, die dem Bariummonoferrit ( $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ) zu ordnen sind [74].

### 3.2.2 Einfluss von Titan auf die Eigenschaften des Bariumhexaferrites

Der Ionenradius von  $\text{Ti}^{4+}$  beträgt 0,061 nm [29] und ist somit um 4,7% kleiner als  $\text{Fe}^{3+}$ . Daher ist bei partieller Substitution eine Änderung der Dichte und der Gitterkonstanten bzw. des Verhältnisses  $c/a$  zu erwarten.

Außerdem weisen  $\text{Ti}^{4+}$  Ionen eine  $d^0$ -Konfiguration auf. Das bedeutet, dass sie diamagnetisch sind. Die Substitution von  $\text{Fe}^{2+}$  (magnetisches Spinmoment von  $\mu_B = 4$ ) durch  $\text{Ti}^{4+}$  (magnetisches Spinmoment von  $\mu_B = 0$ ) bewirkt eine Änderung des elektromagnetischen Verhaltens (siehe Kapitel 3.1.1).

Dieser Effekt wurde durch Messung der Sättigungsmagnetisierung  $M_S$  und der magnetischen Anisotropiefeldstärke  $H_A$  nachgewiesen [74, 78].  $M_S$  wächst für Titan Konzentrationen von  $x \approx 0.2 \dots 0,8$  im System  $\text{BaFe}_{12-(4/3)x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ . Die Untersuchung zeigt

auch eine Erhöhung des c-Gitterparameters. Außerdem wurde mittels Mößbauer Spektroskopie festgestellt, dass die  $\text{Ti}^{4+}$  Ionen bevorzugt die  $4f_2$  Plätze besetzen [79].

Weiterhin wurde in eigenen Untersuchungen [24] festgestellt, dass zum Einbau von  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen in den Bariumhexaferritkristallen erforderlich ist, einen Anteil der in der Schmelze gebildeten  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen zu erhalten ( $\text{BaFe}^{2+}_x\text{Ti}^{4+}_x\text{Fe}^{3+}_{12-2x}\text{O}_{19}$ ). Nasschemische Analysen sichern ab, dass in den Titan substituierten BHF-Kristallen entsprechende  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteile vorhanden sind. Aufgrund der Elektroneutralität des Kristalls müssen die Titanionen vierwertig vorliegen [24]. Diese Titan substituierten BHF-Pulver haben kleine Koerzitivfeldstärken  $J_{\text{Hc}}$ , hohe Sättigungsmagnetisierungen  $M_s$  und große Mikrowellenerwärmungen  $\Delta\theta_{\text{MW}}$ , wenn diese für beispielsweise Mikrowellenanwendungen benutzt werden [22].

### 3.3 Elektromagnetische Absorbermaterialien

#### 3.3.1 Prinzip und Wirkungsweise

Um heutige und zukünftige Anforderungen bezüglich der Minderung von elektromagnetischen Strahlenbelastungen von Menschen und/ oder zur Verringerung der Störpegel von elektronischen Geräten erfüllen zu können, werden Materialien benötigt, die diese elektromagnetische Strahlungen absorbieren.

Als Mikrowellen werden elektromagnetische Wellen mit einer Frequenz von 300 MHz bis 300 GHz bezeichnet.

Für die Mikrowellenerwärmung ist nur die Nutzung eines Teiles dieses elektromagnetischen Strahlungsspektrums zugelassen – die ISM-Bänder (Industrial, Scientific and Medical Band). Diese ISM-Bänder wurden durch die internationale Fernmeldeunion, Sektor Radiokommunikation, festgelegt. In technischen Anlagen sind folgende Frequenz-Bänder für Leistungsanwendungen zugelassen: 433,05 bis 434,79 MHz; 902 bis 928 MHz; 2,4 bis 2,5 GHz; 5,725 bis 5,875 GHz und 24,0 bis 24,25 GHz [80]. Auf Grund der frequenzspezifischen Wellenlängen kommen für die Mikrowellenerwärmung nur die Frequenzen um 915 MHz; 2,45 GHz und 5,8 GHz in Frage, wobei in den meisten technischen Anlagen eine Frequenz von  $f = 2,45$  GHz verwendet wird.

Die heute in Europa gebräuchlichen Mobilfunkübertragungssysteme sind GSM (Global System for Mobile Communication) und UMTS (Universal Mobile Telecommunication

System). GSM sendet auf Frequenzen von 890 - 960 MHz (D-Netz) und 1710 - 1880 MHz (E-Netz). UMTS sendet auf Frequenzen zwischen 1900-2170 MHz. Geplante neue Mobilfunkstandards 5G, die effizienter und schneller arbeiten, werden Anwendungen mit Virtual Reality, autonomem Fahren und Smart Grids (intelligente Stromnetze) ermöglichen [80].

Auch drahtlose Kommunikationstechniken, wie Wireless Local Area Network (WLAN) – drahtloser Internetzugang, der häufig in Hotels, Restaurants, Flughäfen, öffentlichen Bereichen bereits angeboten und auch im Heimbereich genutzt wird, arbeiten im Frequenzbereich von 2400 - 2485 MHz.

Radar (Radio Detection And Ranging) basierende Messtechniken für Verkehrs- und Luftüberwachung nutzen den Frequenzbereich von 9,41 – 36 GHz.

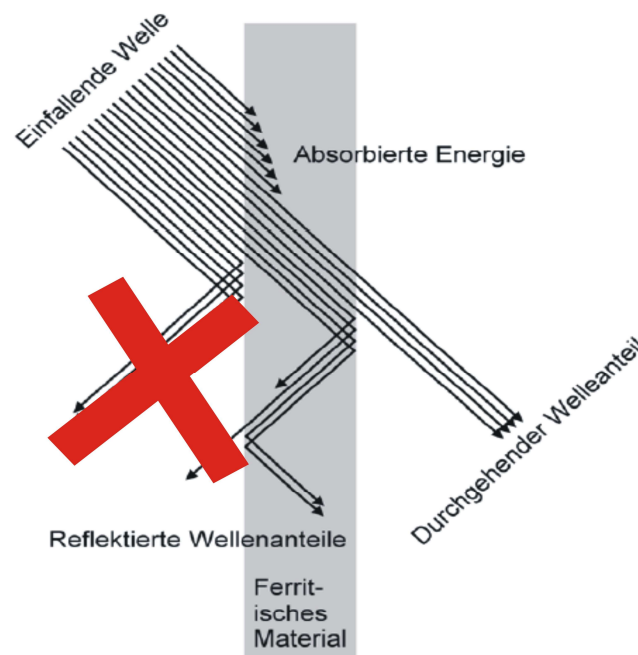
Die verfügbaren Materialien können zunächst in drei große Gruppen von Feststoffen unterteilt werden. Es existieren elektromagnetisch transparente Stoffe, z.B. Isolatoren, in die die Mikrowellenstrahlung unendlich tief eindringen kann (Transmission) ohne dass der Strahlung Energie entzogen wird. Die zweite Gruppe umfasst elektrisch leitfähige Stoffe, die für Mikrowellenstrahlung undurchlässig sind. Hier erfolgt im besten Fall lediglich eine Erwärmung der Oberfläche, jedoch wird die Mikrowellenstrahlung meist komplett reflektiert. Die dritte Gruppe enthält Stoffe, in denen die Mikrowellenstrahlung eine endliche Eindringtiefe aufweist und somit eine stetige Abnahme der Amplitude zu verzeichnen ist. Dieser Verlust an Intensität der applizierten Strahlung ist auf die Anregung von Verlustmechanismen (vgl. Kapitel 3.1.2) zurückzuführen, die zur Erwärmung des Materials führen. Die dominant verantwortlichen Mechanismen zur Erwärmung des Stoffes richten sich wiederum nach den vorliegenden Materialeigenschaften (vgl. Kapitel 3.1.2).

Für nichtferromagnetische Materialien sind vor allem dielektrische Verluste und Leitungsverluste entscheidend, wobei der dielektrische Verlust für verlustbehaftete elektrische Isolatoren bzw. der Leitungsverlust für z.B. metallische leitfähige Stoffe die überragende Rolle spielt.

In ferromagnetischen Materialien treten wie in Kapitel 3.1.2 dargestellt zusätzliche Verlustmechanismen auf. Bei diesen handelt es sich abhängig von der Frequenz und Höhe der magnetischen Feldstärke um Hystereseeffekte, Blochwand- und/oder Elektronenspinresonanzen und zusätzlich abhängig von der Materialzusammensetzung von dielektrischen Verlusten infolge von Polarisierungen.

Die Verwendung von Titan substituiertem BHF bei der Herstellung von Mikrowellen-Absorbern wurde in der Literatur geschildert [55-70]. Wie schon im Punkt 3.2 beschrieben wurde, sind BHF durch partielle Substitution der Eisenionen magnetisch - ohne ihre Struktur zu verändern - „leicht“ modifizierbar. Dadurch verringert sich ihre ferromagnetische Resonanzfrequenz von 48,6 GHz [81] in den gegenwärtig technisch interessanten Frequenzbereich von ...1 bis 27 GHz (Frequenzbereich von Mobilfunk, WLAN-Technik sowie Satellitenkommunikation und Radar), sodass sie selektiv aus einem hochfrequenten elektromagnetischen Feld Energie absorbieren [11, 24, 82] und damit die magnetische Feldstärken senken.

In Abb. 7 ist diese Auswirkung dargestellt. Die einfallenden Wellen werden fast vollständig absorbiert einmal durch Dämpfung (Dissipation) und zum anderen durch Totalreflexionen an den Grenzflächen. Es gibt noch einen kleinen reflektierten Wellenanteil. Die elektromagnetische Dämpfung ist frequenzabhängig, da sie aus ferromagnetischen Spinresonanzen und dielektrischen Polarisierungen resultiert.



*Abb. 7: Abschirmen durch Absorbieren des elektromagnetischen Feldes mit einem ferritischen Material [83]*

Einige Beispiele für Anwendungen sind Hybridsintern [84], selektive mikrowelleninduzierte Verklebungen [2] (Komposite), Trocknungs-/ Aushärtungsprozesse [85], Mikrowellen-Hyperthermie [86] in der Medizin.

Die Vorteile der Mikrowellenerwärmung sind geringere thermische Beanspruchung der zu verbindenden Teile, außerdem Effektivitätssteigerung (Energie und Geschwindigkeit),

wodurch sich die Erwärmungszeiten auf ein Minimum reduzieren lassen, und Überhitzungsschutz durch intrinsische Temperaturbegrenzung.

### 3.3.2 Eigenschaften von Absorbermaterialien

Absorbermaterialien sind elektrisch nichtleitfähig bzw. nur schwach leitfähig ( $\sigma < 10^{-6} \text{ S/m}$ ). Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, ist die frequenzabhängige elektromagnetische Absorption von nichtleitfähigen Materialien mit der relativen komplexen Permeabilität Gl.(3.6) und Permittivität Gl.(3.7) beschreibbar.

Hohe Absorption wird erreicht, wenn die Realteile von Permittivität ( $\epsilon'$ ) und Permeabilität ( $\mu'$ ) verschieden von eins und die Imaginärteile  $\epsilon''$  und  $\mu''$  verschieden von null sind. Für eine effektive Umwandlung der absorbierten Mikrowellenstrahlung in Wärme sollten dabei idealerweise die Realteile klein und die Imaginärteile groß sein sowie die Feldstärken hinreichend hoch sein.

Zur Bewertung der aus absorbierenden Materialien hergestellten Abschirmmaterialien wird die Schirmdämpfung  $S$  genutzt. Die Schirmdämpfung ist dimensionslos und wird im logarithmischen Maß üblicherweise in Dezibel (dB) ausgedrückt. Es gilt:

$$\frac{S}{dB} = 10 \cdot \log \frac{P_1}{P_2} \quad (3.16)$$

mit  $P_1$  = Leistungsdichte (Intensität) des einfallenden elektromagnetischen Feldes und  $P_2$  = Leistungsdichte des durch den Absorber hindurchgegangenes Feldes.

Dabei wird vorausgesetzt, dass der Poynting-Vektor  $\vec{P}$ , mit den Feldgrößen  $\vec{E}$  und  $\vec{H}$  für transversale elektromagnetische Felder über die Gl. (3.17)

$$\vec{P} = \vec{E} \times \vec{H} \quad (3.17)$$

miteinander in Beziehung steht.

Auf den elektrischen Feldanteil  $E$  übertragen lautet Gl.(3.18):

$$\frac{S}{dB} = 20 \cdot \log \frac{E_1}{E_2} \quad (3.18)$$

Auf den magnetischen Feldanteil  $H$  übertragen lautet Gl.(3.19):

$$\frac{S}{dB} = 20 \cdot \log \frac{H_1}{H_2} \quad (3.19)$$

Die Bestimmung der Schirmdämpfungen werden nach IEEE 299-2006, MILSTD 285 (450 MHz - 18 GHz), ASTM D 4935-10 (100 MHz – 2 GHz) durchgeführt.

Für die HF-Charakterisierung von beschichteten Papieren mit Titansubstituierten Bariumhexaferritpulver wurde die Probe nach EN 50147-1, MIL-STD 285 mit Hilfe einer elektromagnetisch ausreichend dichten Abschirmkammer gemäß dem in Abb. 8 dargestellten prinzipiellen Messaufbau untersucht [22].

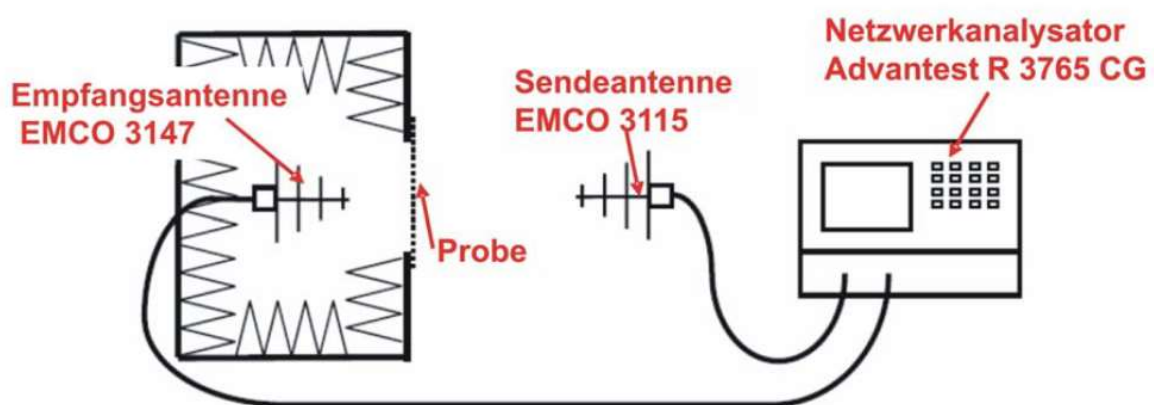


Abb. 8: Prinzipieller Messbau zur Bewertung der Schirmdämpfung ausgewählter Papiermuster nach EN 50147-1, MIL-STD 285 ( $\leq 3,8$  GHz mit Netzwerkanalysator,  $> 3,8$  GHz mit Signalgenerator und Spektrumanalysator)[22]

Diese beschichteten Papiere weisen selektiv signifikante Schirmdämpfungen im Frequenzbereich 1 bis 10 GHz auf. An Papiermustern (Größe: 2,5 m \* 2,5m) wurden Schirmdämpfungen von 4 bis 4,8 dB bei 1,8 GHz und um 11 dB bei 6,5 GHz nachgewiesen. Die Muster besitzen vergleichsweise geringe Strichauftragsgewichte bis zu ca. 250 g/m<sup>2</sup> und Schichtdicken von  $< 200$  µm [22].

Diese Effekte, die auf die Absorption von Energie aus dem hochfrequenten elektromagnetischen Feld zurückzuführen sind, machen Anwendungen zur Reduzierung von Störpegel oder Dämpfung von Expositionen im F- und L-Band (Mobilfunk, WLAN-Technik) sowie im C- und X-Band (Satellitenkommunikation, Radar) möglich.

Für die Lösung vorhandener EMV-Problemstellungen im Frequenzbereich  $> 1$  GHz werden die verfügbaren, reflektierenden Abschirmmaterialien (metallisiert oder leitfähige Stoffe enthaltend) genutzt (s. Tabelle 5).

Diese Abschirmmaterialien, die allerdings geerdet werden müssen und Multipath-Effekte in Räumen, Anlagen und Geräten nicht verhindern, werden von 15 bis 96 Euro/m<sup>2</sup> zuzüglich der Kosten für die Erdungspakete angeboten. Die Flächengewichte der Abschirmmaterialien betragen 85 bis 110 g/m<sup>2</sup>.

Geht man davon aus, dass für die absorbierenden, auf substituierten BHF-Pulvern basierenden Materialien je nach Anwendung Flächengewichte um 100 ...300 g/m<sup>2</sup> [22] erforderlich sind, so bedeutet das, dass bereits Preise der dotierten BHF-Pulvern von 150 bis zu ca. 320 Euro/kg je nach erforderlichen Materialmengen im Bereich Spezialtapeten gewinnbringend umgesetzt werden können.

*Tabelle 5: Übersicht zu aktuellen Abschirmmaterialien, deren Eigenschaften und Herstellungsverfahren*

Bezeichnung	Schirm- dämpfung [dB]	Frequenz [GHz]	Messverfahren	Schicht-dicke	Herstellung/ Verfahren	Referenz
Metall-Aluminium-Schaum	35	10	Double wire-Mesch scree Modell	9 x 3 x 0.5 cm <sup>3</sup> Platte	ERG- Aerospace DuoCelr Foam	[87]
Kohlefaser-Teflon-Verbundstoff	12	10	Maxwell Garnett Modell Optimierung mit Algorithmus.	10 mm dicke Verbundschicht		[88]
Metallverbundstoff	Bis zu 30	30MHz bis 1.5GHz	Koaxialleitung		Metallfilamenten und Polyester (PET) -Filamenten	[89]
Bi (Pb)-2223 Supraleiterpulver 50 vol%	2,6	10	Vektor-Netzwerk-analysator	22.86mm x 10.16mm, 3.00mm and 5.00mm dicke.	Bi (Pb)-2223 and Epoxidharz	[90]
Kupferpulver 50 vol%	1,5	10	Vektor-Netzwerk-analysator	22.86mm x 10.16mm, 3.00mm und 5.00mm dicke.	Kupferpulver und Epoxidharz	[90]
Holz-Metall-Verbundwerkstoff	Bis zu 60	9kHz bis 1,5GHz	SJ20524-95	0.6 mm	Vernickelung	[91]
ELAMET® Aluminium-Schichten	65 - 85 dB	30 MHz bis 1 GHz	Bestrahlung quaderförmiger Gehäuse	2,5 um	Sie werden aus der Dampfphase im Vakuum auf Kunststoffoberflächen abgeschieden	[92]
Nickel und Kupfer beschichtetes Polyestergewebe-Cu 23.4%, Ni 10.9%	Bis zu 50	10 MHz bis 3 GHz		0.09mm	RADIOSCREEN™	[93]
Silber-Gewebe. 55% Silber, 45% Nylon	Bis zu 60	10 MHz bis 40 GHz			ARGENMESH™	[93]
ECOPLATE 5030 Zinn / Zink-Legierung	75	100 MHz bis 10 GHz		12.5 µm	ECOPLATE™ metallisch	[94]
Silberfarbe	62 - 71	30 MHz bis 10 GHz		0.0125 mm bis 0.05 mm	Leitfähige Farbe bestehen aus Metallteilchen silberplattiertem Silber, die in Wasser oder Lacksystem auf Lösungsmittelbasis	[95]
Cu-Ni-Duplex-Beschichtungen	62 - 71	30 MHz bis 10 GHz		0.0125 mm bis 0.05 mm	Leitfähige Farbe bestehen aus Metallteilchen silberplattiertem Kupfer, die in Wasser oder Lacksystem auf Lösungsmittelbasis eingemischt sind	[96]



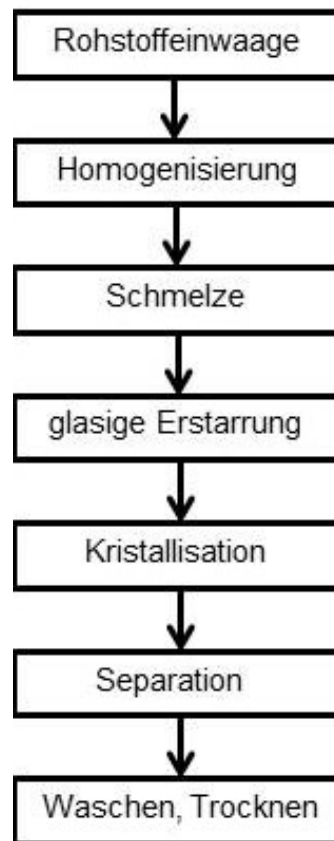
## 3.4 Glaskristallisationstechnik

### 3.4.1 Prinzip

Im Allgemeinen stellen Kristallisationserscheinungen Fehler in glasigen Produkten dar. Dagegen wird bei der Herstellung von Glaskeramiken gezielt eine oder mehrere kristalline Phasen zur Ausscheidung gebracht. Als Glaskeramik wird ein polykristalliner Feststoff bezeichnet, welcher durch eine gesteuerte Kristallisation von Glas hergestellt wird [97]. Dazu wird ein Glas geeigneter Zusammensetzung erschmolzen und mit den für Glas üblichen Formgebungsverfahren zu einem noch glasigen Rohling geformt. Bei einer anschließenden zweistufigen Temperaturbehandlung werden die Temperaturen so gewählt, dass zuerst der Bereich der maximalen Keimbildungsgeschwindigkeit und danach der Bereich der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit durchlaufen werden. Das Endprodukt ist dann eine Keramik deren Eigenschaften durch Art, Morphologie, Größe, Anteil und Vernetzungsgrad der ausgeschiedenen Kristallphase, sowie durch die verbleibende Restglasphase bestimmt werden. Ziele dieser Glaskristallisation sind z. B. die Erhöhung der mechanischen Festigkeit, der Temperaturwechselfestigkeit oder die gezielten Einstellung der Wärmedehnung bzw. der optischen oder elektrischen Eigenschaften [98].

Das Gefüge einer Glaskeramik unterscheidet sich von herkömmlicher Keramik dadurch, dass die kristallinen Phasen vollständig durch die Kristallisation aus der Glasphase entstehen, wodurch ein besonders feinkristallines porenfreies und homogenes Gefüge erzielt werden kann und die Kristallite durch Glasphasen voneinander getrennt sind. Von den Gläsern unterscheidet sich die Glaskeramik durch einen hohen kristallinen Anteil (bis zu 95-98%) [99]. Allerdings sind nur Glaskeramiken mit oxidischen Kristalliten erzeugbar.

Möglich ist es auch, über die Glaskristallisation monokristalline oxidische, hinsichtlich der Eigenschaften maßgeschneiderte Pulver zu synthetisieren, in dem man entsprechende, nicht entmischende Zusammensetzungen schmilzt, glasig abkühlt, dann gesteuert kristallisiert, danach Glas- und Kristallphase voneinander separiert und gegebenenfalls nachbehandelt (z.B. waschen, trocknen). Diese Teilschritte der der sogenannten Glaskristallisationstechnik sind in Abb. 9 dargestellt.



*Abb. 9: Teilschritte der Glaskristallisationstechnik zur Pulverherstellung*

Wichtiger erster Schritt ist die Rohstoffeinwaage, die entsprechend einer Mengeberechnung durchgeführt wird. Bei der Mengeberechnung kommt es besonders auf exakt vorliegende Analysen der Rohstoffe und ihre Reinheit an. Zu beachten ist weiterhin, dass durch den Schmelzprozess Rohstoffverluste auftreten könnten. Diese Verluste, wie Verdampfung und Verflüchtigung einzelner Bestandteile durch chemische Zersetzung, sind stark vom Schmelzregime abhängig und müssen als Korrekturfaktoren Eingang in die Berechnung finden.

Nach dem Homogenisieren der Rohstoffe auf einer Rollenbank, das eine wesentliche Voraussetzung für ein vollständiges, schnelles Aufschmelzen ist, folgt die Schmelze.

Glasige Erstarrung dient dazu, ungesteuerte Kristallisation zu vermeiden. Da fast immer Keime vorhanden sind, muss man beim Abkühlen die Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit schnell genug durchlaufen werden. Die minimale Kühlgeschwindigkeit lässt sich aus dem sogenannten ZTU-Diagramm (Zeit-Temperatur-Umwandlungs-) entnehmen. Die 'Nasenspitze' markiert die Temperatur mit der größten

Kristallisationsgeschwindigkeit. Die Kühlkurve muss nun so steil gewählt werden, dass das Feld rechts der ZTU-Kurve nicht durchschritten wird (Abb. 10).

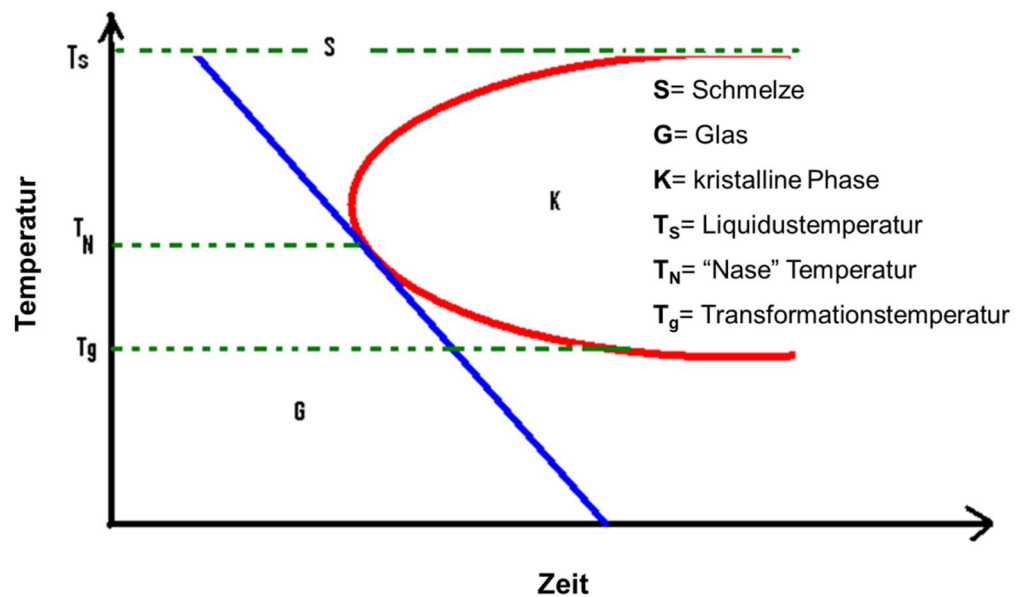


Abb. 10: Schematische Darstellung des Temperatur/Zeit-Kristallisationsdiagramms (ZTU-Diagramm) [100]

Daran schließt sich für spontan kristallisierende Zusammensetzungen die Amorphisierung mit Hilfe einer Rapid-Quenching-Technik an, die nach dem in Abb. 11 gezeigten Prinzip arbeitet.

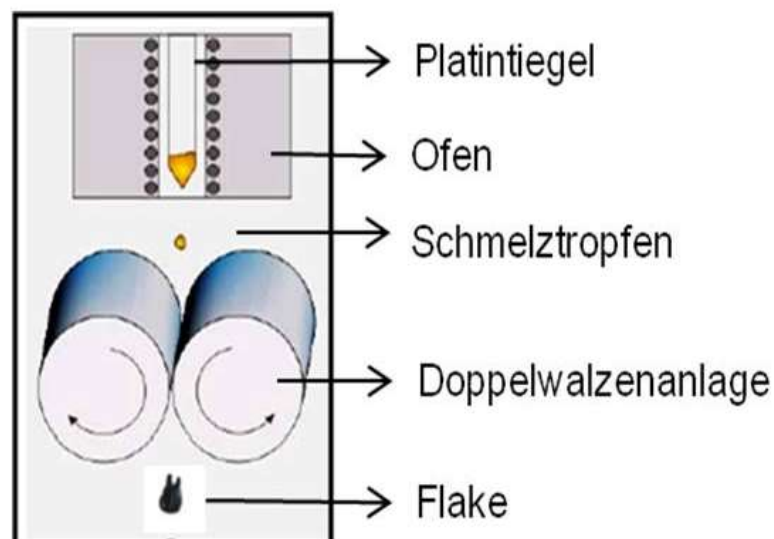


Abb. 11: Prinzip des Rapid-Quenching

Hier werden die zu verglasenden Schmelzen aus einer Düse mit einer Öffnung von ca. 0,6 mm tropfenweise (abhängig von der Viskosität der Schmelze) auf eine wassergekühlte, gegenläufige Doppelwalzenanlage geschickt und ausgewalzt.

Bei normaler Abkühlung neigen bestimmte Schmelzen zur spontanen Kristallisation (siehe Abb. 12 blaue Kurve). Zur Unterbindung dieser Kristallisation, muss die Schmelze entsprechend schnell gekühlt werden (siehe Abb. 12 rote Kurve).

Der Schmelztropfen wird gequenchet, d.h. breit gewalzt, dadurch erhält der Glastropfen eine hohe Oberfläche (flakeartig) und das heiße Glastropfeninnere einen geringen Abstand zur kalten Walzenoberfläche. Dabei erfolgt durch den intensiven Kontakt mit der Walzenoberfläche eine schnelle Abschreckung, also das Einfrieren des glasigen Zustands. Das resultierende Zwischenprodukt sind Folien, sogenannte Flakes, die eine Dicke von 40  $\mu\text{m}$  bis 70  $\mu\text{m}$  aufweisen. Mit der Doppelwalzenanlage sind Abkühlgeschwindigkeiten bis  $10^5$  K/s erreichbar [101].

Wenn diese Flakes röntgenamorph sind, dann ist es möglich Keimbildung und Kristallwachstum in dem glasigen Material durch eine nachfolgende Temperung „von unten“ (bottom-up) zusteuern. Diese sogenannte Keramisierung lässt sich durch Auswahl von Kristallisationstemperatur und Haltezeit kontrollieren.

Da nach der Kristallisation noch eine Matrix aus glasbildenden Komponenten vorhanden ist, muss ein nasschemischer Separationsschritt folgen. Das Separationsmittel muss beide Anteile, die Matrix und Kristalle, voneinander trennen, ohne dabei die gebildeten Kristalle chemisch anzugreifen. Hierzu kann man abhängig von der Glasmatrix Essigsäurelösungen verwenden.

Nach dem Waschen mit destilliertem Wasser über Zentrifugation und einem Trocknungsprozess erhält man ein nanoskaliges Kristallpulver.

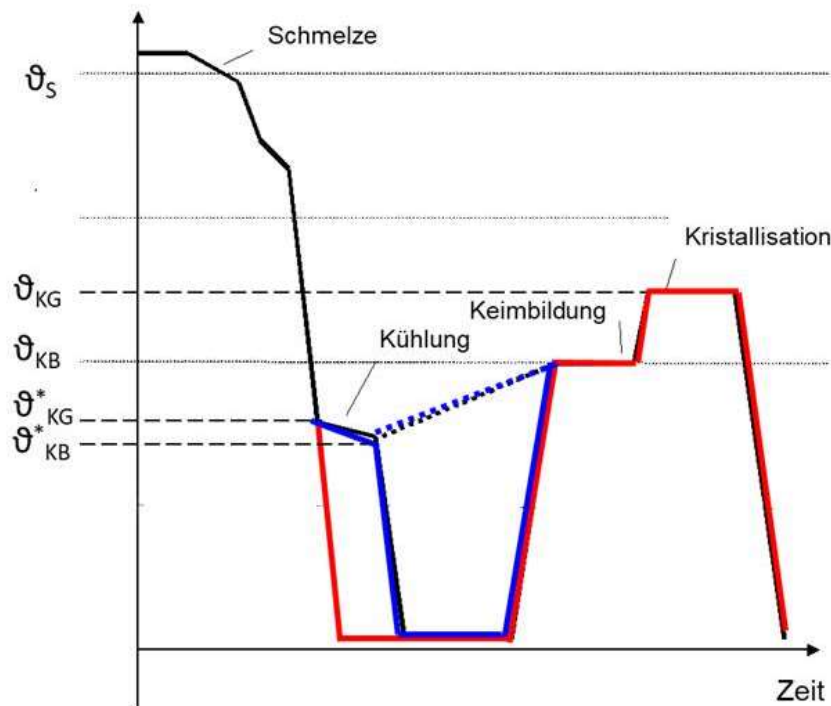


Abb. 12: Schematisch Darstellung der Glaskristallisationstechnik

$\vartheta_S$ =Schmelztemperatur,  $\vartheta_{KG}$ = Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit (Bei schneller Abkühlung),  $\vartheta_{KB}$ = Temperatur der maximalen Keimbildungsgeschwindigkeit (Bei schneller Abkühlung),  $\vartheta_{KG}^*$ = Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit (Bei normaler Abkühlung),  $\vartheta_{KB}^*$ = Temperatur der maximalen Keimbildungsgeschwindigkeit (Bei normaler Abkühlung)

Wesentlichen Einfluss auf die Entstehung von Kristallphasen in einer unterkühlten Schmelze und deren Eigenschaften hat der folgende thermische Prozess. Zuerst erfolgt die Bildung von Keimen und danach das Wachstum von Kristallen, wie aus den grundlegenden Arbeiten von Tammann [102] zu entnehmen ist. Die Kristallisation ist abhängig von der Existenz von Keimen. Darunter versteht man kleine geordnete Materialbereiche (wenige nm klein), die durch eine streng periodische Atomanordnung der endgültigen Kristallphase gekennzeichnet ist (homogene Keimbildung). Um Aussagen über deren Stabilität und mögliches weiteres Wachstum zu machen, wird von der Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  ausgegangen [103].

Die freie Keimbildungsenthalpie  $\Delta G_{KB}$  ergibt sich aus dem Unterschied der Enthalpie des Kristalls einerseits und der Grenzflächenenthalpie des sich bildenden Keimes andererseits. Daraus folgt, dass ein Kristallkeim eine bestimmte kritische Größe benötigt, um selbständig weiterwachsen zu können. Die dazu nötige freie Enthalpie  $\Delta G_{KB, \max}$  ist die Keimbildungsgeschwindigkeit oder Aktivierungsenergie [104].

Keimbildung setzt ein, weil die Atome ständig vibrieren und sich aufgrund der thermischen Energie bewegen. Es gilt Gl. (3.20) [103-105]:

$$KB = A \cdot n \cdot \exp \frac{-(\Delta G + \Delta E_D)}{k_B \cdot T} \quad (3.20)$$

wobei  $A$  eine Konstante,  $n$  die Zahl der Atome pro Einheitsvolumen,  $\Delta E_D$  die Aktivierungsenergie,  $T$  die absolute Temperatur und  $k_B$  die Boltzmann Konstante sind. Die Keimbildungsgeschwindigkeit  $KB$  wird von der kinetischen Energiebarriere  $\Delta E_D$  (Aktivierungsenergie) sowie der thermodynamischen Energiebarriere  $\Delta G$  bei der Bildung eines Keims bestimmt. Die Keimbildungsarbeit  $\Delta G^*$  (Gl. (3.21)) wird durch einen Oberflächen- und einen Volumenterm bestimmt.

$$\Delta G^* = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \frac{\Delta G}{V_p} + 4\pi r^2 \cdot \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \varepsilon \quad (3.21)$$

Wobei  $r$  = Keimradius,  $\Delta G$  = molare freie Enthalpie,  $V_p$  = Molvolumen des Keims,  $\sigma$  = spezifische Grenzflächenenergie,  $\varepsilon$  = spezifische Verzerrungsenergie sind.

Diese Abhängigkeit der Keimbildungsarbeit von Keimradius lässt sich in Abb. 13 gut erkennen.

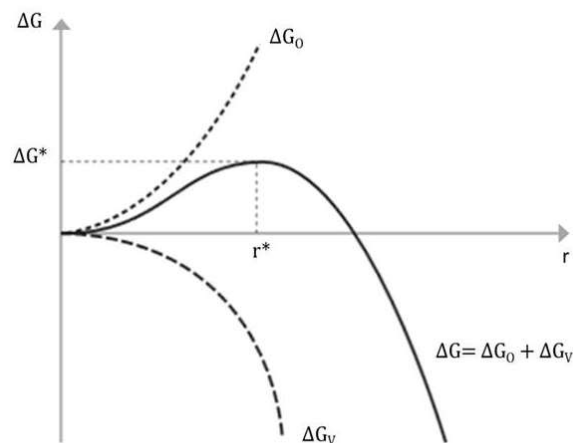


Abb. 13: Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  in Abhängigkeit vom Keimradius  $r$  [104]

$\Delta G^*$  = Keimbildungsarbeit,  $r^*$  = kritischer Radius,  $\Delta G_0$  = Oberflächen Energiebeitrag,  $\Delta G_v$  = Volumen Energiebeitrag

Oberhalb eines kritischen Radius  $r^*$  ist die freiwerdende chemische Energie größer als die Oberflächenarbeit. Die Keimbildungsrate ist temperaturabhängig und durchläuft wegen der entgegengesetzten Wirkung von Temperatur, Keimbildungsarbeit und Diffusion ein Maximum [104, 105].

Nach der Bildung eines Keims, der die kritische Keimgröße besitzt, hat der Keim die Möglichkeit zu einem Kristall weiterzuwachsen. Zur Bestimmung der Kristallisationsgeschwindigkeit KG kann man ähnliche Überlegungen wie bei der Keimbildung anstellen, nur dass jetzt die Grenzflächenenergie vernachlässigt werden kann. Dafür wird neben der Heranführung der Teilchen an den Keim durch die Diffusion auch die Anlagerung der Teilchen an bestimmte Kristalllagen wichtig. Weiterhin kann noch die Abführung der freiwerdenden Kristallisationswärme die Kristallisationsgeschwindigkeit KG beeinflussen. Die Kristallwachstumsgeschwindigkeit KG (Gl. (3.22)) ist nach

$$KG = B \cdot \frac{T_m - T}{\eta} \quad (3.22)$$

proportional zur Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_m - T$  und umgekehrt proportional zur der Viskosität  $\eta$ . B stellt eine Konstante und  $T_m$  die Schmelztemperatur dar. Daraus resultiert wiederum ein Maximum der Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Ähnlich wie bei der Keimbildung ist bei hohen Temperaturen die Thermodynamik die Triebkraft und bei tiefen Temperaturen entscheidend die Viskosität über das Kristallwachstum. Das Maximum der Kristallwachstumsgeschwindigkeit liegt bei höheren Temperaturen als das der Keimbildung (siehe

Abb. 14)

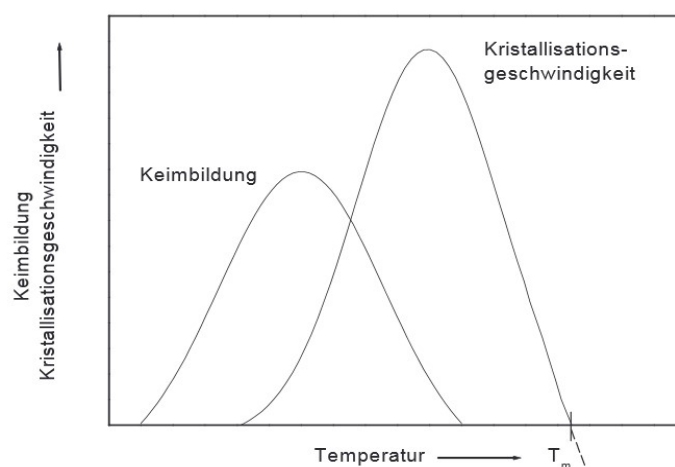


Abb. 14: Keimbildung und Kristallisationsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur [104].

Die Lage der Maxima beeinflusst den Kristallisationsverlauf wesentlich. Um eine Glaskeramik abhängig von den Anforderungen mit definierter Kristallgröße und -menge zu erhalten, sind folgende Bedingungen für die Temperung einzuhalten:

- + Wenige große Kristalle entstehen, wenn bei  $KB_{\max}$  nur kurzzeitig und bei  $KG_{\max}$  lange die Temperaturen gehalten werden. Dann bleibt viel Restglasphase übrig.
- + Viele kleine Kristalle entstehen, wenn bei  $KB_{\max}$  lange gehalten und bei  $KG_{\max}$  nur die vollständige Durchkristallisation erzwungen wird. Der Anteil an Restglasphase ist geringer.

Dies bedeutet, dass schnelle Aufheizgeschwindigkeiten die Keimzahl reduzieren und eine schnelle Abkühlgeschwindigkeit das Kristallwachstum abbricht.

Aus diesen Aussagen ist zu erkennen, wie wesentlich dieser Schritt für den Glaskristallisationsprozess ist und auf welche Weise mit der Temperung auf die sich bildenden Kristalle, ihre Gestalt und damit auf ihre Eigenschaften gezielt Einfluss genommen werden kann.

### **3.4.2 Glaskristallisationstechnik in Stoffsystem BaO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

#### **3.4.2.1 Stoffsystem BaO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Die Nutzung der GKT wurde bei der Suche zur Herstellung nach magnetischen Materialien mit höheren Speicherdichten (Senkrechtaufzeichnung [21, 106]) genutzt. Eine weitere Renaissance erlebte die GKT mit der Synthese von Ferrit-Feinstpulver für die Mikrowellentechnik [17, 23].

Durch Zugabe eines Glasbildners (GB) zu dem Stoffsystem BaO - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- GB ist es möglich, zunächst ein Glas zu schmelzen, in dem durch eine gesteuerte Kristallisation BHF mit genau definierten, optimalen Eigenschaften kristallisieren kann. Mögliche GB sind z. B. SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. In bisherigen Untersuchungen [17, 21] wurde das Stoffsystem BaO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als GB benutzt. Die Nutzung von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Glaskristallisationsverfahren besitzt den Vorteil, dass

- + die Zusammensetzungen bei technisch akzeptablen Temperaturen (1200 ... 1400°C) schmelzen [101],
- + die Schmelzen nicht entmischen und
- + die BHF-Kristalle in eine leichtlösliche Glasmatrix eingebettet sind.



Bekannt ist auch bereits [101, 107], dass Zusammensetzungen, die den Gehalt von 20 Mol-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  überschreiten und 20-50 Mol-%  $\text{BaO}$  sowie 20-55 Mol-%  $\text{B}_2\text{O}_3$  enthalten, bei Anwendungen konventioneller Glastechnologie, d. h. Abkühlgeschwindigkeiten von  $\leq 10^2 \text{ K.s}^{-1}$ , spontan kristallisieren. Schmelzen, deren  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalt  $\leq 20 \text{ Mol-\%}$  beträgt und deren  $\text{BaO}$ -Gehalt 23 Mol-% nicht übersteigt, bilden Gläser. Die weitere Erhöhung des  $\text{BaO}$ -Gehaltes führt zu einer zunehmenden Kristallisation, jedoch sind die Kristallphasen erst ab  $\text{BaO}$ -Gehalten von mehr als 33 Mol-% eindeutig identifizierbar. Spontan und vollständig kristallin erstarren die Schmelzen im Bereich von 35-40 Mol-%  $\text{BaO}$ , wobei bei freier Abkühlung  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Hämatit) und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Magnetit) nachweisbar gebildet werden. Ab einem  $\text{BaO}$ -Gehalt von 33 Mol-% kristallisiert weiterhin BHF. Bei 42 Mol-%  $\text{BaO}$  kristallisieren nebeneinander BHF,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und Bariumborat spontan. Ein weiterer Anstieg des  $\text{BaO}$ -Gehaltes führt dann wieder zur Abnahme der Kristallisationsneigung, so dass in Schmelzen mit 60 Mol-%  $\text{BaO}$  keine Kristallisation festgestellt werden konnte.

Die Grundzusammensetzung der in dieser Arbeit verwendeten Schmelzen liegt innerhalb des Konjugationsdreiecks, dessen Eckpunkte von den stöchiometrischen Zusammensetzungen  $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  -  $3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$  gebildet werden (Abb. 15, rote Konjugationslinien). Der rote Punkt entspricht der Zusammensetzung 40 Mol-%  $\text{BaO}$  + 33 Mol-%  $\text{B}_2\text{O}_3$  + 27 Mol-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

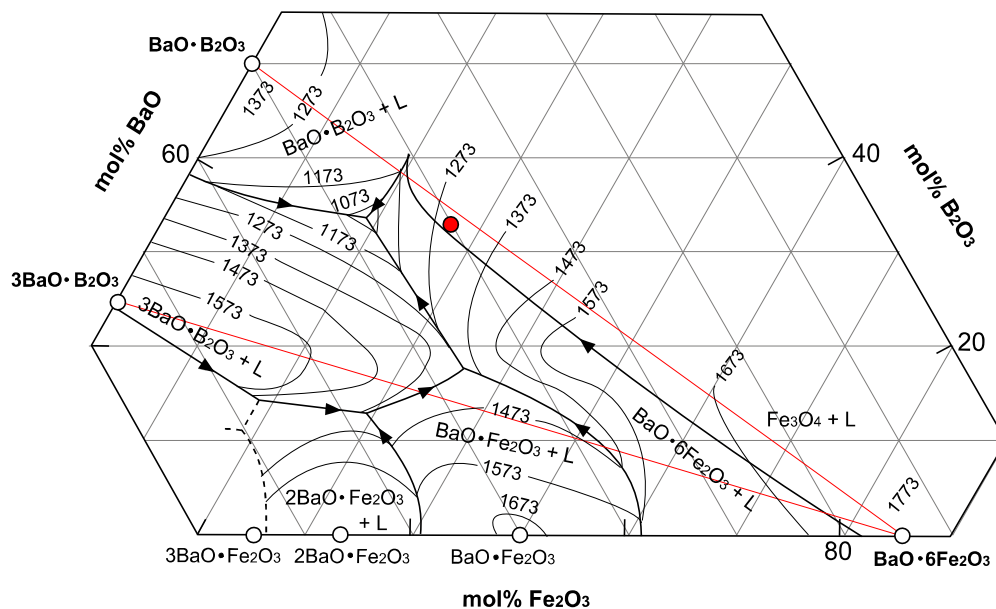


Abb. 15: Phasendiagramm des pseudoternären Systems  $\text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  mit den Isothermen der Liquidusflächen nach [101]

Bei konventioneller Abkühlung kommt es nach [101] zuerst zur spontanen Kristallisation von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  bei ca. 1300 K. Dieser wandelt sich bei weiterer Abkühlung durch Aufnahme

von BaO aus der Schmelze in  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  um. Im weiteren Verlauf der Abkühlung kristallisieren dann  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (1378 K) und  $3\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  (1033 K).

Eine Darstellung der sich bei Abkühlung unter natürlichen Bedingungen ergebenden Kristallisationsfelder im System  $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  ist in Abb. 16a gegeben. Abb. 16b zeigt die Kristallisationsfelder bei Ausweitung des Glassbildungsbereiches durch Schnellkühlung [106, 108].

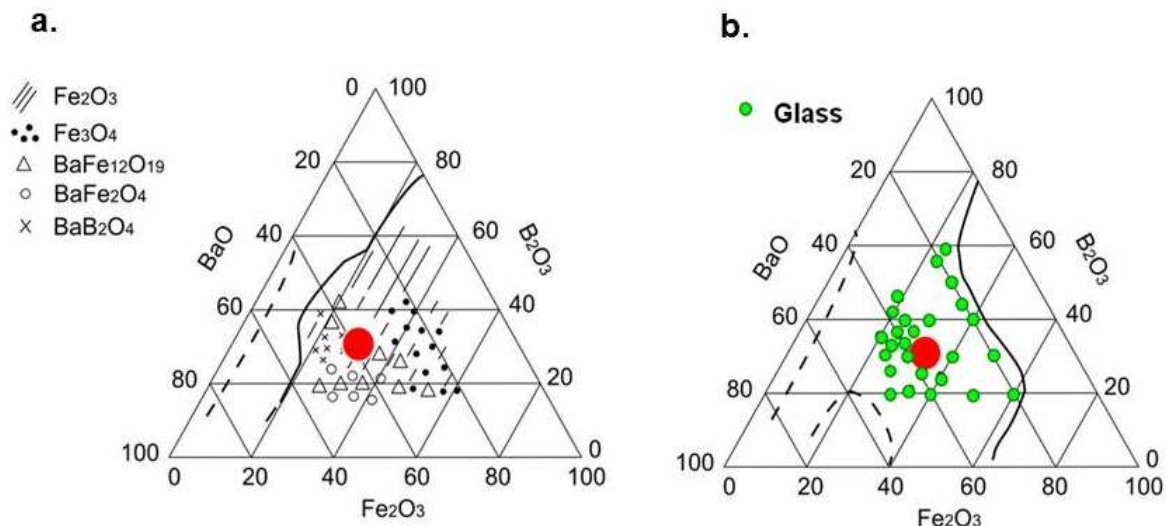


Abb. 16: a Kristallisationsfelder im System  $\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei konventioneller Abkühlgeschwindigkeit ( $< 10^2$  K/s). b: Ausweitung des Glassbildungsbereiches durch Schnellkühlung  $> 10^5$  K/s (die grünen Punkte kennzeichnen die zusätzlich als Glas erhalten Zusammensetzungen und der rote Punkt entspricht der Zusammensetzung 40 Mol-% BaO + 33 Mol-%  $\text{B}_2\text{O}_3$  + 27 Mol-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [106, 108].

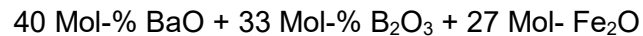
Mit dem Zielen der alleinigen Kristallisation von BHF und einer entsprechenden maximalen Ausbeute erweist es sich als günstig, die Zusammensetzung der Schmelze so zu wählen, dass der gesamte Anteil  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mit BaO zu BHF umgesetzt werden kann. Dadurch wird ausgeschlossen, dass Eisen z. B. in Form von Hämatit im kristallisierten Material verbleibt und durch seine Unlöslichkeit in Essigsäurelösungen im nasschemischen Separationsschritt nicht von Feinstpulver abtrennbar ist, sondern als Verunreinigung darin verbleibt. Aus diesem Grund sind BaO-Gehalte von  $\geq 33$  Mol-% und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Gehalte von  $\geq 20$  Mol-% erforderlich, die die Glasbildung der ansonsten

spontan kristallisierenden Schmelzen gestatten. Weiterhin müssen sich ausreichende Anteile von Bariumboraten als glasige Matrix bilden.

Demzufolge ist die Zusammensetzung der Schmelze gemäß Gl. (3.23) herzustellen, wobei  $x$ ,  $y$  und  $z$  die Menge der Stoffe in der Schmelze in Mol-% sind:

$$x \text{ BaO} \geq y \text{ B}_2\text{O}_3 + 1/6 z \text{ Fe}_2\text{O}_3 \quad (3.23)$$

Die aus diesen Aussagen resultierende Ausgangszusammensetzung für die unmodifizierte Grundsammelze ist:

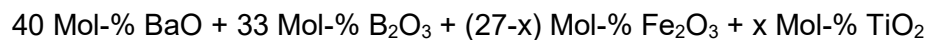


Diese Zusammensetzung ist als roter Punkt in Abb. 16 eingetragen.

#### 3.4.2.2 Kristallisation in Stoffsystem BaO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub>

Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, erfolgt die Variation der magnetischen Pulvereigenschaften über die partielle Substitution des Eisenoxids durch Titanoxid im Stoffsystem BaO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Werden diese Ergebnisse auf die im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersuchten Zusammensetzung der Schmelze



übertragen, sind folgende Reaktionskristallisationen zu erwarten:



Es ist bekannt, dass BaO mit Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reagiert, um BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> zu bilden, aber mit der Substitution von Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch TiO<sub>2</sub> im Stoffsystem werden Ti<sup>4+</sup>-Ionen in der schnell abgekühlte Schmelze vorliegen, wobei ein Äquivalent des verfügbaren Fe<sup>2+</sup> nicht zu Fe<sup>3+</sup> oxidiert wird, um die elektrische Neutralität im Kristall zu erreichen.

Eine mögliche Phasenbildung ist das Batiferrite, mit der Idealformel Ba[Ti<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>]O<sub>19</sub>. (Das gibt es schon als Mineral, wurde an drei Fundpunkten in den Quartären Vulkangesteinen der westlichen Eifel, Deutschland, in der Nähe von Üdersdorf, Graulai und Altburg gefunden. Das neue ferrimagnetische Mineral des Magnetoplumbit-Typs tritt typischerweise blättchenförmig in kleinen Hohlräumen von Melilith- und Leucit-Nephelininit Basalten auf) [77].

Eine weitere Phasenbildung ist in Gl. (3.25) dargestellt:



Sie erfolgt bereits im Dreistoffsystem BaO - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Abb. 15).

Ist die Titankonzentrationen hoch genug, werden verschiedene Barium-Titanoxid-Phasen gebildet. Zum Beispiel es ist möglich, dass ein Teil von BaO mit TiO<sub>2</sub> zu BaTi<sub>6</sub>O<sub>13</sub> reagiert, wie in der Gl. (3.26) dargestellt ist:



Die Grundbestandteile in Form von BaO und TiO<sub>2</sub>, sowie mit dem Glasbildner B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sind vermischt. Die Molverhältnisse sind: BaO: 45 Mol-, TiO<sub>2</sub>: 30 Mol-%, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 25 Mol-%. Zweckmäßigerweise wird die Wärmebehandlung des amorphen Zwischenproduktes in einem Zeitintervall von 10 min bis 5h bei Temperaturen von 650 bis 950°C durchgeführt. Die Separation der durch den Temperprozess ausgeschiedenen feinkristallinen Bariumtitanatpartikel von der verbliebenen Restglasmatrix und weiteren ausgeschiedenen Kristallphasen geschieht zweckmäßig auch mittel verdünnter Essigsäure.

## 4 Pulversynthese und Charakterisierung

### 4.1 Flakes

#### 4.1.1 Synthese

Wie schon angemerkt besitzt die Substitution von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  im Glassystem  $\text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  durch  $\text{TiO}_2$  ein großes Potenzial zur Modifizierung der elektromagnetischen Eigenschaften von Bariumhexaferritpulvern. Die Flakes wurden durch Schnellkühlung von Schmelzen der Zusammensetzung (Mol-%)  $40 \text{ BaO} + 33 \text{ B}_2\text{O}_3 + (27-x) \text{ Fe}_2\text{O}_3 + x \text{ TiO}_2$  und mit den folgenden Eisenoxidsubstitutionen von  $x = 1,8; 3,6; 4,6; 5,4; 6,4; 7,2; 9,0$  und  $10,8 \text{ Mol-\%TiO}_2$  hergestellt (siehe Tabelle 6). Die Substitution erfolgt systematisch, um den Einfluss von Titan in den Bariumhexaferritpulvern zu untersuchen und die Grenze der Bildung von neuen Phasen festzustellen.

*Tabelle 6: Probenkennzeichnung der Flakes entsprechend der  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Substitution durch  $\text{TiO}_2$*

Probe	Substitutionsrate x [Mol-%]
Ti0_01	0
Ti1_01	1,8
Ti3_01	3,6
Ti4_01	4,6
Ti5_01	5,4
Ti6_01	6,4
Ti7_01	7,2
Ti9_01	9
Ti10_01	10,8

Die Ti0\_01 Flakes entsprechen dem nicht substituierten BHF. Sie wurden als Referenz benutzt, um den Effekt des Substitutionsgrades zu analysieren.

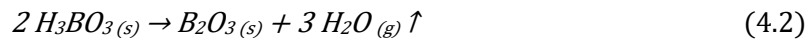
Bei den stöchiometrischen Berechnungen wurden die Reinheiten der Ausgangsstoffe  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  und  $\text{TiO}_2$  und der Rohstofffaktor berücksichtigt. Die verwendeten Ausgangsstoffe sind in der Tabelle 7 beschrieben.

Tabelle 7: Verwendete Ausgangsstoffe für die Herstellung der Flakes

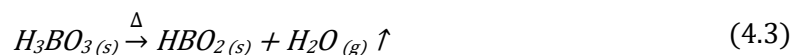
Ausgangsstoff	Reinheit [%]	Hersteller/Lieferant	Art. Nr.
BaCO <sub>3</sub>	99	Fluka	2081-673
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,5	Alfa Aesar	1309-37-1
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	99,8	Merck	1-00165-1000
TiO <sub>2</sub>	99	Riedel de Häen	236-675-5

Die Mengen der benötigten Rohstoffe für die Gemenge, um die Primärschmelzen herzustellen, sind in den Anhängen (1-9) für die verschiedenen Substitutionen aufgeführt.

Um BaO und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aus den entsprechenden Rohmaterialien zu erhalten, gelten in der Schmelze die Reaktionsgleichungen Gl. (4.1) und Gl. (4.2):



Die Rohmaterialien BaCO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub> wurden zuvor 24 Stunden bei 100 °C getrocknet, bevor sie gewogen wurden. Borsäure (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) löst sich im Wasser mit schwach saurer Reaktion. Beim Erhitzen auf 100 ... 130 °C geht sie in Methaborsäure über (HBO<sub>2</sub>), s. Gl. (4.3). Deshalb wurde H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> nicht getrocknet.



Die Einwaage (Analysenwaage LP 5200 P / Sartorius) der Rohmaterialien erfolgte mit einer Genauigkeit von ± 1 mg für einen Ansatz von ungefähr 86 g Gemenge für die verschiedenen Substitutionen (mindestens ca. 60 % der eingesetzten Stoffmenge je Mol synthetisiertes BHF gelöst werden.). Diese Werte sind genau unter Berücksichtigung der Anforderungen gerechnet, um die gewünschte Menge nach Lösen bei 30% Ausbeute zu erhalten, vergleiche Anhänge (1-9).

Nach der Einwaage wurden die Gemenge händisch gemischt und in einer Polyethylen-Flasche auf einer Rollenbank (Rollenbank mit Walzenantrieb M895 und MULTIFIX-Repulsionsmotor M80) homogenisiert. Mindestens 30 Minuten bei einer Drehzahl von ca. 85 min<sup>-1</sup> sind für eine gute Homogenität notwendig. Alle 10 Minuten wurde die Flasche manuell 5 Minuten lang geschüttelt um entstandene Agglomerationen wieder zu zerstören.

Das so hergestellte Gemenge wurde in einen Pt-Tiegel (100 ml) gefüllt, mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Deckel abgedeckt und in einem Superkanthal-Laborofen bei 1350 °C für 2 Stunden geschmolzen. Nach Ablauf der Zeit wurde die Schmelze (= Primärschmelze) auf eine wassergekühlte Stahlplatte mit 8 °C gegossen. Nach 15 Minuten wurde das Material von der Stahlplatte entfernt und in einem Stahlmörser auf eine Größe von  $\leq 125 \mu\text{m}$  zerkleinert.

Im nächsten Schritt wurde die zerkleinerte Primärschmelze in einem Platin-Auslauftiegel (Abb. 17B), der in einem elektrisch beheizten Rohrofen plaziert ist (Abb. 17C), bei 1350°C erneut aufgeschmolzen.

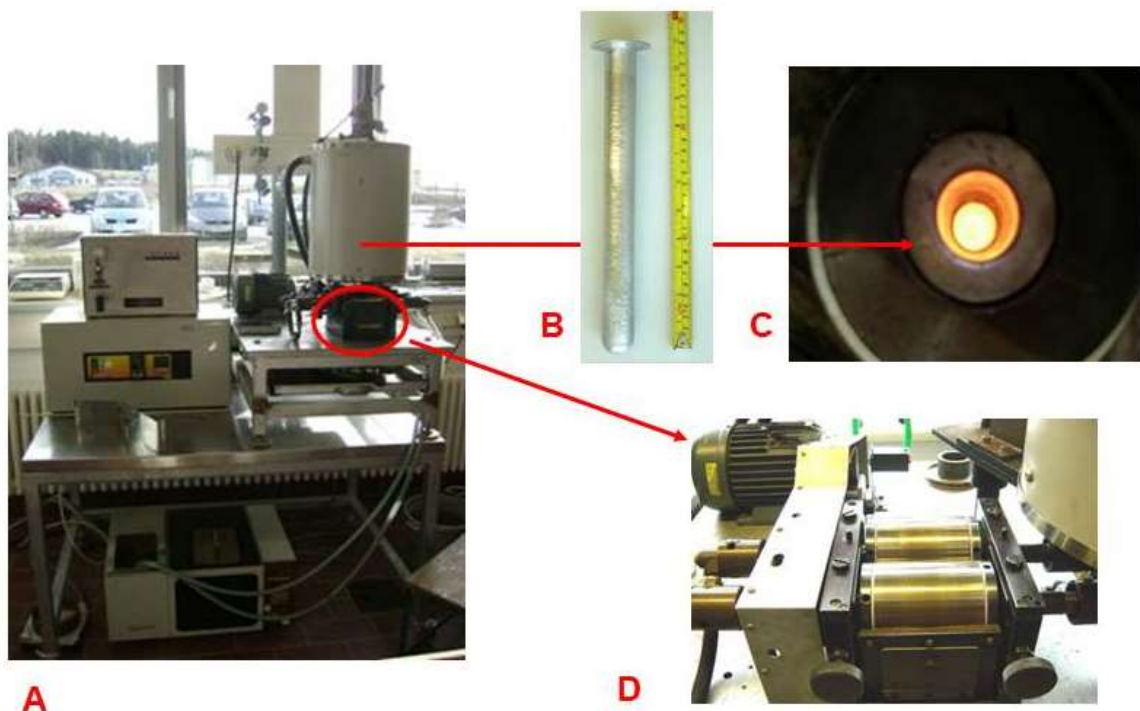


Abb. 17: A) Laboranlage zum Herstellen von röntgenamorphen Flakes aus der Primärschmelze  
B) Platin-Auslauftiegel C) Rohrofen D) Doppelwalze

Das schmelzflüssige Material tropft in eine Doppelwalzenanlage (Abb. 17D), denen Walzen eine Oberflächentemperatur von 8 °C besitzen und sich mit einer Drehzahl von  $130 \text{ min}^{-1}$  gegenläufig bewegen. Beim Hineinziehen des Glastropfens in den Walzenspalt (ca.  $3 \mu\text{m}$ ) werden die heißen Tropfen sehr schnell breit gedrückt. Dadurch wird die Temperatur mit ca.  $10^5 \text{ K/s}$  [17, 21] reduziert und es entstehen röntgenamorphe Flakes.

Die so aus einer Primärschmelzcharge erhaltenen Flakes (Länge ca. 6 cm, Breite ca. 4 cm und Dicke zwischen 85 bis  $110 \mu\text{m}$ ) wurden in 3 Teile getrennt. Die zuerst und zuletzt erhaltenden Flakes wurden für die weiteren Untersuchungen nicht verwendet, da hier

Inhomogenitäten hinsichtlich der Zusammensetzung infolge des Aufschmelzprozesses (1. Teil der Flakes) und der Borverdampfung (3. Teil der Flakes) zu erwarten waren. Der mittlere Teil war massenmäßig am größten. Er wurde in einem Stahlmörser auf eine Größe von 63  $\mu\text{m}$  zerkleinert. Die Flakes sind in Abb. 18 dargestellt.



Abb. 18: Röntgenamorphe Flakes in dem Auffanggefäß (links) und einzeln (rechts).

Abmessungen: Länge ca. 6 cm, Breite ca. 4 cm und Dicke zwischen 85 bis 110  $\mu\text{m}$ .

## 4.1.2 Charakterisierung

### 4.1.2.1 Simultane Thermoanalyse – STA

Zur Untersuchung des Kristallisationsverhaltens der synthetisierten Flakes wurden simultane dynamische Differenzkalorimetrie- (DDK, englisch differential scanning calorimetry, DSC) und Thermogravimetrie (TG) - Messungen durchgeführt. Zum Einsatz kam hierbei die Differenzthermoanalyse-Apparatur „STA 409 PC/4/H Luxx®“ der Firma NETZSCH.

Bei der DDK wird der Wärmestrom einer Probe infolge Enthalpieänderungen in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelt. Das Messprinzip beruht darauf, dass sowohl die zu messende Probe, als auch eine Referenzprobe, bei der in dem zu untersuchendem Temperaturbereich keine Reaktionen ablaufen, mit zwei Heizelementen geringer Wärmekapazität derart erwärmt werden, dass beide stets die gleiche Temperatur aufweisen. Bei den in kurzen Zeitabständen stattfindenden Temperaturvergleichen werden die infolge von chemischen und/oder physikalischen Änderungen der Probe notwendigen elektrischen Heizleistungs-  $\Delta P(t)$  als Temperaturänderungen  $\Delta T(t)$  gemessen und registriert. Die Heizleistungsänderungen  $\Delta P(t)$  entsprechen Wärmestromänderungen  $\Delta Q(t)$ .

Somit zeigen exotherme Reaktionen positive Temperatursignale oder endotherme Reaktionen negative Signale. Aus dem zum Zeitpunkt  $t$  zugeführten Wärmestrom  $\Delta Q(t)$



sind bei bekanntem Wärmeinhalt der Referenz auch Wärmeinhalte, Enthalpien und Wärmekapazitäten der Probe berechenbar [109-111].

Parallel können an der zu analysierenden Probe Massenänderungen infolge Verdampfung, Zersetzung, chemischen Reaktionen, magnetischen oder elektrischen Umwandlungen auftreten. Diese werden bei der simultanen Thermoanalyse zeitlich simultan zu den Enthalpieänderungen mit einer entsprechend sensiblen  $\mu$ -Waage in erfasst (Thermogravimetrie (TG)).

Die  $\mu$ -Waage ist elektromagnetisch kompensiert und wird mittels lichtschrankengesteuertem Regelkreislaufs zur Nulllage ausgeregelt. Aus dem Kompensationssignal wird die Masse der Probe in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit bestimmt.

Die Messungen erfolgten in abgedeckten (gelochter Deckel) Platintiegeln unter statischer Luftatmosphäre.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hat als Referenzsubstanz gedient. Die Probenmenge betrug ca. 150 mg des auf  $< 63 \mu\text{m}$  zerkleinerten Materials. Der Aufheizrate betrug 5 K/min.

Der Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit ist entscheidend für die Kristallgröße und damit natürlich für die magnetischen Kennwerte [17, 23]. Mit 5 K/min wurden bekanntlich wenig Kristallkeime erzeugt, wodurch viele große Kristalle wachsen können [16, 23]. Die Maximaltemperatur der durchgeführten thermischen Analysen lag bei  $840^\circ\text{C}$ , weil bei höheren Temperaturen die Flakes beginnen wieder aufzuschmelzen.

Die Kalibrierung der STA409 PC/4/H Luxx® mit dem hier benutzten Pt-Tiegel wurde 2008 durchgeführt. Die dafür verwendeten Substanzen waren:  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  und  $\text{SrCO}_3$  und sind in der Tabelle 8 beschreiben.

Damit ist die STA409 PC/4/H Luxx® im Temperaubereich von  $30^\circ$  bis  $900^\circ$  einsetzbar.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen liegt hier im Bereich von  $\pm 0.5 \text{ K}$ .

*Tabelle 8: Verwendete Substanzen für die Kalibrierung der STA409 PC/4/H Luxx®*

Ausgangsstoff	Reinheit [%]	Hersteller/Lieferant	Art. Nr.
$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	99,9	Sigma Aldrich	10294-26-5
$\text{BaCO}_3$	99	Fluka	2081-673
$\text{CsCl}$	99,9	Merck	7647-17-8
$\text{K}_2\text{CrO}_4$	$\geq 99,5$	Sigma Aldrich	7789-00-6
$\text{SrCO}_3$	$\geq 98\%$	Sigma Aldrich	1633-05-2

Die Thermoanalyse liefert wichtige Informationen über die physikalischen und chemischen Veränderungen beim Kristallisieren der Flakes. Auf diese Weise kann beispielsweise ein exothermer Peak verbunden mit einer Probenmassenerhöhung anhand der TG-Kurve direkt einer Oxidation oder einem nicht mit einer Massenänderung verbundenen Vorgang - Schmelzen - zugeordnet werden. Neben der aus der Peakfläche zu bestimmenden Umwandlungsenthalpie  $\Delta H$  haben die Onsettemperatur  $T_{on}$  (insbesondere beim Schmelzen von reinen Materialien) und die Temperatur des Peakmaximums (die Peaktemperatur  $T_p$ ) eine besondere Bedeutung, da mit diesen Größen charakteristische Werte der zu untersuchenden Materialien verbunden sind. So ist z.B. die Onsettemperatur bei reinen Substanzen die Schmelztemperatur. Bei breiten Peaks kann die Onsettemperatur nicht mehr genau ermittelt werden. Sie verliert dann auch ihre physikalische Bedeutung. Eine Schmelztemperatur wird dann aus der Peaktemperatur bestimmt.

#### 4.1.2.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur Identifizierung der kristallinen Reaktionsprodukte wurden Röntgendiffraktogramme und die JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards)-Datenbank genutzt. Die Diffraktogramme wurden mit dem Röntgendiffraktometer „D8 Advance“ der Firma Bruker aufgenommen, das mit einer Kobalt-Kathode ( $K\alpha_1$ -Strahlung mit  $\lambda = 1,78897 \text{ nm}$ ) ausgestattet ist. Die Proben werden in Reflexion in einem Winkelbereich von  $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  bei definiertem Winkelinkrement von  $0,02^\circ$ , Messzeit von jeweils 2 s im Bragg-Brentano Modus vermessen. Für die Messung betragen die angelegte Spannung 40 kV und der Emissionsstrom 30 mA.

Zur Untersuchung wurde das auf  $< 63 \mu\text{m}$  zerkleinerte Material in zum Gerät gehörende Probenträger gefüllt, nicht verpresst, sondern die Oberfläche durch Abstreichen auf eine gleichmäßige Schichthöhe eingeebnet und dabei leicht verdichtet. Die Proben hatten somit eine Dicke von etwa 1,5 mm bis 2 mm und einen Durchmesser von 20 mm. Die befüllten Probenträger wurden in die sich während der Messung drehenden Probenhalter des Diffraktometers eingebracht.

Das Prinzip des Röntgendiffraktometers ist die Detektion der an Gitterebenen gebeugten Strahlen. Es wird ein Diagramm der detektierten Intensitäten als Funktion der Beugungswinkel der Röntgenstrahlung erstellt.

In einem Kristall sind die Atome in eindeutig definierten Abständen zueinander angeordnet und bilden ein Kristallgitter. Das Grundmodell des definierten Kristallgitters wiederholt sich in periodischen Abständen immer wieder. Die Abstände dieser Perioden (Gitterabstände)

liegen in BHF in der Größenordnung von 0,5 bis 2,4 nm. Durch die Gitterabstände werden sogenannte Kristallgitterebenen definiert, deren Lage in Kristall durch ganzzahlige Vielfache der Gitterabstände bestimmt wird. An den Kristallgitterebenen wird nun die Strahlung entsprechender Wellenlänge (Röntgenstrahlung) vergleichbar der Beugung von Licht an Strichgittern, gebeugt.

Grundlage der Messung ist die mathematische Beziehung Gl. (4.4), die den Zusammenhang zwischen dem Einstrahlwinkel  $\theta$  und der Wellenlänge  $\lambda$  der Röntgenstrahlung nach Bragg beschreibt.

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (4.4)$$

mit  $d$  = Abstand zwischen parallelen Gitterebenen,  $\lambda$  = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung,  $\theta$  = Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene, sogenannter Glanz- oder Braggwinkel zwischen einfallendem Röntgenstrahl und Kristallgitterebene, und  $n$  = natürliche Zahl, die die Beugungsordnung angibt.

Die Phasenanalyse und die Bearbeitung der Diffraktogramme erfolgte mit Hilfe der Software Eva (Version 14.0, Diffrac Plus Evaluation Paket, Brücker). Jedes kristalline Material besitzt ein spezifisches Beugungsdiagramm. Für die Auswertung des gemessenen Diffraktogramms werden Vergleichsdiffraktogramme aus der JCPDS (PDF-Nummern 43-0002, 84-757, 74-1121, 39-1433)-Datenbank verwendet.

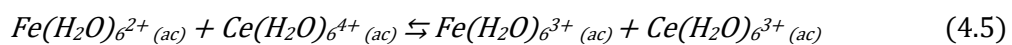
Ein weiterer Punkt, der zu beachten ist, die Plättchenform der BHF-Pulver. Dadurch kann bei der Probenpräparierung eine Texturierung erfolgen, die die Intensitätsverteilung der Diffraktogramme verändert. Das Aspektverhältnis (siehe Abb. 23) von mit der Glaskristallisationstechnik synthetisierten BHF-Kristallen beträgt bis zu 3,5 [24, 83]. Die Texturierung wurde mit der oben dargestellten Probenpräparation verhindert.

#### 4.1.2.3 Bestimmung von $\text{Fe}^{2+}$ durch Cerimetrie

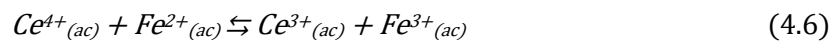
Der Gehalt von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen sowohl in den Flakes als auch im Pulver spielt eine wichtige Rolle zur Bewertung des Substitutionspotentials von Flakes und der realisierten Substitutionsrate der BHF-Pulver. Entsprechend [112, 113] ist die Bestimmung der  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen durch eine potentiometrische Titration möglich. Die so genannte Cerimetrie ist ein chemisches Analyseverfahren zur quantitativen Bestimmung von Reduktionsmitteln. Während der Titration wird  $\text{Ce}^{4+}$  durch ein Reduktionsmittel zu  $\text{Ce}^{3+}$  reduziert. Um die  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionenkonzentration zu ermitteln, wurden die auf  $\leq 63 \mu\text{m}$  zerkleinerten Flakes unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre in warmer 6,5 M HCl gelöst und danach mit einer  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -Lösung titriert.

Die Potentialdifferenz der Reaktionen wurde mit zwei Elektroden (gesättigte Kalomelelektrode und Platinelektrode) bestimmt, die während der Titration in der Lösung eingetaucht sind [114]. Die Titration selbst erfolgt mit dem 716 DMS Titrino (Metrohm). Die Steuerung sowie die Auswertung der Titrationsen erfolgt über die „Verwv Datenbank“ Software von Metrohm, wobei über eine Excel-Datei die Übernahme der Messergebnisse nach Beendigung des Probenlaufs stattfindet. Eine detaillierte Beschreibung der Analyselösung und Durchführung der Messung für die potentiometrische Cerimetrie ist in Anhang 10 dargestellt.

Nach Zugabe der  $Ce^{4+}$ -Lösung zur Analyselösung läuft folgende Reaktion (Gl.(4.5)) ab:



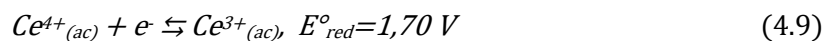
Die Reaktion der beteiligten Ionen stellt die Gl.(4.6) dar:



Es laufen also die beiden Teilreaktionen gemäß Gl. (4.7) und Gl. (4.8) ab.



Die Standardpotentialwerte betragen  $E^\circ_{ox} = 0,767 \text{ V}$  und  $E^\circ_{red} = 1,44 \text{ V}$  und wurden aus der Standardpotentialtabelle in [112] entnommen. Das Standardpotential von  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  hängt in sauren Lösungen von der Konzentration der Säure ab. Der angegebene Wert gilt für 1 M  $H_2SO_4$ . Im vorliegenden Fall wurde die Lösung mit Perchlorsäure ( $HClO_4$ ) angesäuert. In Perchlorsäure ist das Standardpotential von  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  höher. Die Erniedrigung kommt durch Komplexbildung mit den Sulfationen zustande [112] .



Aufgrund der Stöchiometrie der Reaktion ist der Verbrauch an  $Ce^{4+}$  -Ionen gleich der Menge der in der Lösung vorhandenen  $Fe^{2+}$  -Ionen. Beim vollständigen Umsatz der  $Fe^{2+}$  -Ionen kommt es zu einem Potentialsprung an den Elektroden. Aus dem Umsatz an Maßlösung bis zu diesem Potentialsprung lässt sich der  $Fe^{2+}$ -Gehalt der Ausgangslösung bestimmen.

Abb. 19 zeigt eine potentiometrische Titrationskurve der cerimetrischen  $\text{Fe}^{2+}$ -Bestimmung.

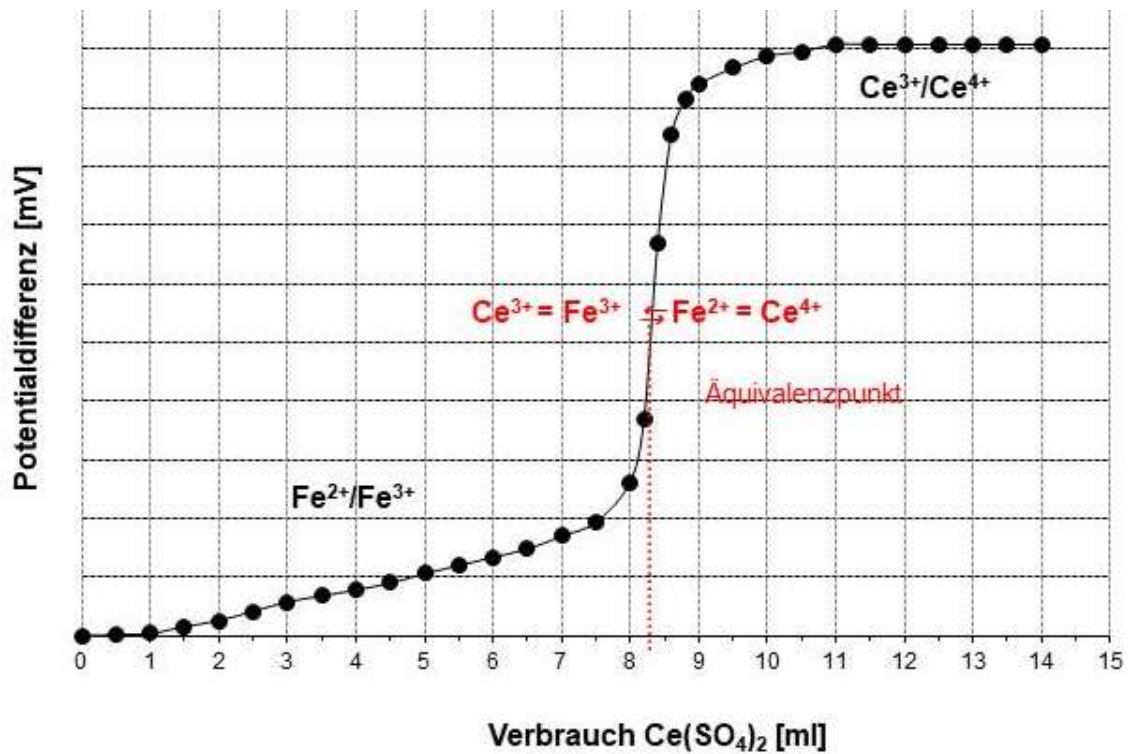


Abb. 19: Potentiometrische Titrationskurve der cerimetrischen  $\text{Fe}^{2+}$ -Bestimmung in Flakes

Bedingungen:  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  0,01M,  $\text{pH}_{(\text{AnalyseLösung})} = 2$

Der Äquivalenzpunkt der Redox titration  $\text{Ce}^{4+}_{(\text{ac})} + \text{Fe}^{2+}_{(\text{ac})} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}_{(\text{ac})} + \text{Fe}^{3+}_{(\text{ac})}$  liegt im in Abb. 19 dargestellten Beispiel bei 1,2335 V und ist der Mittelwert der beiden Standardpotentiale. Am Äquivalenzpunkt gilt:

$$C_{(\text{Ce}^{3+})} = C_{(\text{Fe}^{3+})} \quad (4.10)$$

$$C_{(\text{Ce}^{4+})} = C_{(\text{Fe}^{2+})} \quad (4.11)$$

Zur Ermittlung des Fehlers wurden Wiederholungsmessungen durchgeführt.

Der relative Fehler  $\Delta C_{\text{Fe}^{2+}}/C_{\text{Fe}^{2+}}$  liegt bei 0,003 und ist abhängig vom absoluten  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteil.

#### 4.1.2.4 Chemische Zusammensetzung durch ICP- OES

Die Elemente in den Flakes wurde mittels induktiv gekoppeltem Plasma (Inductively Coupled Plasma, ICP) in einem Optischen Emissionsspektroskop des Typs Vista MPX<sup>TM</sup> der Firma „Varian“ nachgewiesen und quantitativ analysiert (ICP-OES).

Das Prinzip beruht auf einer Anregung der Atome und Ionen im Plasma. Jedes zu analysierende Element emittiert Licht, mit einer oder mehreren spezifischen Wellenlängen, welches durch eine Optik spektral zerlegt wird. Dabei werden die spezifischen Wellenlängen zur Identifikation der Elemente benutzt. Die Intensität der emittierten Strahlung ist proportional der Anzahl freier Atome und Ionen, deren Elektronen sich in einem angeregten Zustand befinden.

Bei den vorherrschenden Temperaturen im Plasma liegen die Metalle in der Regel als Ionen vor, Nichtmetalle und Metalloide sind dagegen nur zum Teil ionisiert. Die mittlere Energie eines Argon-Ions beträgt 15,76 eV, die Ionisierungsenergie vieler Metalle liegt bei 7 bis 8 eV. Durch Stoß eines Argon-Ions mit einem anderen Atom aus dem Aerosol wird die Energie im Plasma übertragen.

Die ICP-OES ermöglicht prinzipiell die gleichzeitige und schnelle Bestimmung aller Metalle und einiger Nichtmetalle (bis zu 60 Elemente gleichzeitig in weniger als eine Minute-Datenerfassung simultan und sequentiell (Multielementanalyse)) aus Lösungen bis zu einem Gesamtgehalt an gelöster Substanz von 1000 mg/l bis 0,01 mg/l.

Die charakteristischen Emissionslinien der Atome und Ionen werden bei der simultanen Analyse über einen Polychromator in elementspezifische Wellenlängen aufgespalten und die Lichtintensität mittels einer Reihe von fest installierten Photomultipliern detektiert. Zusätzlich besteht noch die Möglichkeit, einzelne Wellenlängen im Emissionsspektrum mit einem sequentiell arbeitenden Monochromator hoher Auflösung zu erfassen. Die Lichtintensität ist gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz [115] proportional der Menge der im Plasma angeregten Atome eines Elements. Zur quantitativen Bestimmung erfolgt eine Kalibration mit geeigneten Standardlösungen, da ein linearer Zusammenhang zwischen den Signal-Intensitäten der Emission und den Konzentrationen eines Elements besteht.

Die ICP-OES wurde im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt, um die Gehalte von Barium, Eisen, Bor und Titan bestimmen.

Für aufgeschlossene Proben gelten die in Tabelle 9 aufgeführten typischen Wellenlängen. Die Elementbestimmung wurden nach DIN EN ISO 11885 (E22) durchgeführt. Die

Auswahl der Wellenlängen erfolgt unter den Gesichtspunkten der erforderlichen Bestimmungsgrenze sowie dem Vorliegen möglicher Störungen durch andere vorhandene Elemente in der Aufschlusslösung.

*Tabelle 9: Empfohlene Wellenlängen nach DIN EN ISO 11885 (E22) und die für Probenanalysen verwendeten Wellenlängen.*

Element	Wellenlängen [nm]
Barium (Ba)	233
	<b>455</b>
	493
Eisen (Fe)	<b>259</b>
	238
Titan(Ti)	<b>307</b>
	338
Bor (B)	<b>518</b>
	548

Vor der Analyse wurden die Proben getrocknet. Danach wurden jeweils 30 mg exakt abgewogen und mit 100 ml HCl 6,5 M gelöst. Anschließend wurde die Lösung mit bidestilliertem Wasser im Messkolben auf 250 ml verdünnt. Die zu messende Lösung wird im Messgerät Vista MPXTM zerstäubt (Aerosol). Als Gas für die Zerstäubung wird Argon eingesetzt, weil es chemisch inert ist, eine hohe Ionisierungsenergie aufweist und demzufolge keine Bandenspektren emittiert. Das gebildete Aerosol wurde in ein Hochfrequenzplasma ( $T = 6000 - 8000 \text{ K}$ ) eingebracht, in dem die Lösungsbestandteile atomisiert und teilweise ionisiert werden.

#### 4.1.2.5 Thermokinetische Analyse

Für die thermokinetischen Untersuchungen der Flakes wurde auch die Differenzthermoanalyse-Apparatur „STA 409 PC/4/H Luxx®“ der Firma NETZSCH genutzt. Das Geräteprinzip wurde in Abschnitt 4.1.2.1 bereits beschrieben.

Zur thermokinetischen Analyse wurden ca. 50 mg Flakes eingesetzt. Die Aufheizraten betrugen jeweils 5 K/min, 10 K/min, 15 K/min und 20 K/min, die Maximaltemperatur 840 °C. Als Probengefäße wurden Korundtiegel verwendet. Zur Korrektur wurde die Aufheizkurve eines Leertiegels gemessen und von der Aufheizkurve der Substanz subtrahiert. Die Analysen wurden in Luftatmosphäre durchgeführt.

Die Kalibrierung der STA für den Korundtiegel wurde 2010 durchgeführt. Die verwendeten Substanzen waren:  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , Au, In, Bi, Zn und Ag. (Daten s. Tabelle 8).

Die thermokinetische Analyse ermöglicht die Einzelschritte eines Syntheseprozesses als Modell zu erfassen und zu interpretieren. Aus einer Reihe von Messungen und dem physikalisch/ chemischen Verständnis der einzelnen Reaktionsschritte wird die Information als Modell mit wenigen Parametern extrahiert. Dieses Modell dient schließlich zur Erstellung von Vorhersagen und zur Prozessoptimierung.

Die Umsatzfunktion ( $Y$ ) wird mit zwei separierbaren Funktionen  $k(T(t))$  und  $f(C_e, C_p)$  beschrieben:

$$Y(t, T, C_e, C_p) = k(T(t))f(C_e, C_p)^n \quad (4.12)$$

wobei  $t$  die Zeit,  $T$  die Temperatur,  $C_e$  die Konzentration des Edukts,  $C_p$  die Konzentration des Produkts,  $k(T(t))$  die temperaturabhängige Geschwindigkeit und  $f(C_e, C_p)$  den Reaktionstyp darstellen.

Die temperaturabhängige Geschwindigkeit  $k(T(t))$  eines Reaktionsschritts wird mit Hilfe der Arrhenius Gleichung (Gl. (4.13)) beschrieben:

$$k(T(t)) = Ae^{(-E_a) / RT} \quad (4.13)$$

wobei  $A$  dem präexponentiellen Faktor entspricht und  $E_a$  die Aktivierungsenergie,  $R$  die Gaskonstante sowie  $T$  die Temperatur darstellen.

Die Funktion  $f(C_e, C_p)$  beschreibt den Reaktionstyp eines Reaktionsschritts. Damit können Phasengrenzreaktionen, Autokatalyse, Keimbildung oder auch Diffusionsvorgänge abgebildet werden [116].

Für die Charakterisierung der Kinetik der in den Flakes bei Erwärmung stattfindenden Keimbildung und Kristallisation wurde aus der verfügbaren NETZSCH Thermokinetics Software „Kinetic3“ die modellfreie Schätzung der Aktivierungsenergie verwendet. Mit der modellfreien Schätzung der Aktivierungsenergie kann man eine Abschätzung der Aktivierungsenergien vornehmen, ohne ein konkretes Modell für den Reaktionsablauf definieren zu müssen.

Die Aktivierungsenergien für die Reaktionsschritte wurden nach ASTM E689 [117] und FRIEDMAN-Analyse [116] bestimmt.



## 4.2 Bariumhexaferritpulver

### 4.2.1 Synthese

Um Bariumhexaferritpulver zu erhalten, wurden die zerkleinerten Flakes ( $< 63 \mu\text{m}$ ) in einem Laborofen oberhalb der Glastransformationstemperatur aber unterhalb der Schmelztemperatur getempert. Diese Tempertemperatur wurde aus den DSC-Analysen festgelegt. Bei der Temperung kommt es zuerst zur Keimbildung, die in das Kristallwachstum übergeht. Diese Schritte lassen sich durch Auswahl geeigneter Parameter kontrollieren. Diese verwendeten Prozessparameter sind in der Tabelle 10 dargestellt.

Die Probenmasse betrug 10g. Die Heizrate „unendlich“ bedeutet sehr schnell, weil die Proben direkt aus der Raumtemperatur in den auf die Tempertemperatur vorgeheizten Ofen kamen. Das war für alle Proben gleich, genauso wie die Haltezeit (2 h) und die Tempertemperatur ( $840^\circ\text{C}$ ). Die Abkühlung ist auch „unendlich“, da die Probe aus dem Ofen bei Tempertemperatur entnommen wurde und bei Raumtemperatur abkühlte. So kann das Aspektverhältnis und die Partikelgröße vergrößert werden.

Die Ursachen für diesen Zusammenhang sind die Verläufe der Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von der Temperatur und deren Überschneidung. Bei hinreichend kleiner Überschneidung und langsamer Aufheizgeschwindigkeit werden viele Keime gebildet, die mit steigender Temperatur bzw. nach Erreichen der Tempertemperatur aufgrund der limitierten Materialkapazität in den Flakes nur begrenzt wachsen können. Es entstehen viele kleine Kristalle. Im Gegensatz dazu wird bei hoher Aufheizgeschwindigkeit die Keimbildungskurve schnell durchlaufen. Es entstehen wenige Kristallkeime, welche mit dem weiteren thermischen Energieeintrag bei gleichem Materialangebot größer werden. Je geringer die Überschneidung der Verläufe von Keimbildungs- und Wachstumsgeschwindigkeit ist, desto größer muss der Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Größe der Kristalle werden, da in Kapitel 3.4 gezeigt wurde.

*Tabelle 10: Syntheseparameter (Schmelze- und Temperbedingungen) für die Herstellung der BHF-Pulver aus den Flakes*

Proben- bezeich- nung	Substitutions -rate TiO <sub>2</sub> [Mol-%]	Prozessparameter										
		Schmelze		Kristallisation								
		Tempe- ratur	Zeit	Aufheiz- geschwin- digkeit	Tempe- ratur	Halte- zeit	Abkühl- geschwin- digkeit					
Ti0b_01	0,0	1350 °C	2 h	>> (unendlich)	840°C	2h	>> (unendlich)					
Ti1b_01	1,8											
Ti3b_01	3,6											
Ti4b_01	4,6											
Ti5b_01	5,4											
Ti5c_01	5,4				680°C							
Ti5d_01	5,4				800°C							
Ti6b_01	6,4	1450 °C	2 h	>> (unendlich)	840°C	2h	>> (unendlich)					
Ti6b_01	6,4											
Ti7b_01	7,2	1350 °C										
Ti9b_01	9,0	840°C										
Ti10b_10	10,8	840°C										

Während der Kristallisation kommt es zur Bildung von zwei Kristallphasen: Bariumhexaferrit und Bariumborat. Um die Bariumhexaferritpulver zu erhalten, ist es notwendig, die Boratphase zu lösen. Dazu musste das kristallisierte Material nochmals zerkleinert ( $< 63 \mu\text{m}$ ) werden. Das Ziel war es, eine spezifische Oberfläche des zerkleinerten, kristallisierten Materials zu erreichen, die gewährleistet, dass die Boratglasmatrix in kurzer Zeit mit handhabbaren Säurekonzentrationen vollständig aufgelöst ist. Die entsprechend zerkleinerten, kristallisierten Proben wurde mit 100 ml Essigsäure-Lösung (20% CH<sub>3</sub>COOH) behandelt und 30 Minuten lang unter Rühren bei 97°C erhitzt. Während sich die essigsäurelöslichen Phasen (Borate) auflösen, bleiben die Ferrite bestehen.

Im letzten Schritt erfolgt die Separation. Zunächst wurden die Lösungen mit einem Permanentmagneten behandelt, um den Ferritanteil am Probengefäßboden aufzukonzentrieren und dann der Flüssigkeitsüberstand abgegossen. Anschließend wurde das Material vorsichtig gespült und mit einer Zentrifuge (Biofuge Primo, Heraeus) bei 7500 min<sup>-1</sup> separiert. Zum Schluss erfolgte die Trocknung der so erhaltenen monokristallinen Ferritpulver bei 120°C.

Im Falle der Flakes Ti5\_01 wurden zwei zusätzliche Temperaturniveaus (680°C und 800°C) benutzt, um deren besonderes Kristallisierungsverhalten zu analysieren. Ab

Schmelzsubstitution 5,4 % des  $\text{TiO}_2$  zeigen die Pulver eine weitere Phase zusätzlich zum Ferrit. Diese Variation der Tempertemperatur soll zeigen, wann die Phasen sich bilden, die aus der partiellen Substitution von Eisen durch Titan resultieren. Auf diese Weise ergibt sich die Möglichkeit, die Syntheseparameter zu optimieren.

## **4.2.2 Charakterisierung**

### **4.2.2.1 Röntgendiffraktometrie (XRD)**

Zur qualitativen Identifizierung der kristallinen Phasen wurde die gleiche Prozedur die im Abschnitt 4.1.2.2. beschrieben wurde, genutzt.

### **4.2.2.2 Bestimmung von $\text{Fe}^{2+}$ durch Cerimetrie**

Der Gehalte von  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen in den Pulvern wurden mit der gleichen Prozedur wie im Abschnitt 4.1.2.3. bestimmt.

### **4.2.2.3 Chemische Zusammensetzung durch ICP- OES**

Die Elemente in den untersuchten Pulvern wurden mit der gleichen Prozedur wie im Abschnitt 4.1.2.4. quantitativ bestimmt. Allerdings wurden in dem Fall nur Barium, Eisen und Titan analysiert. Das Bor in der Boratglasmatrix ist vollständig während des Säurebehandlungsprozesses aufgelöst. Der Bor-Anteil wurde aus Kostengründen nur stichprobenartig kontrolliert.

### **4.2.2.4 Mikrowellenabsorption (MWA)**

Für die quantitative Charakterisierung der Mikrowellenerwärmung der Pulver wurde ein speziell modifizierter Mikrowellenherd bei 2,45 GHz benutzt (siehe Abb. 20). Die eigens dafür aufgebaute Testapparatur [22] besteht aus einem Mikrowellenherd (Typ AFKP MW 17.3 (700W/ 2,45 GHz), AFK Deutschland GmbH/ Hamburg) und einem IR-Sensor (Optris CT, Optris GmbH/ Berlin), der bei konstanter Strahlungsleistung in-situ die Erwärmung einer in einem Kieselglastiegel definiert gestopften und immer an dem selben Ort im Mikrowellenherd positionierten Pulverprobe von  $m_P = 0,5 \text{ g}$  erfasst.

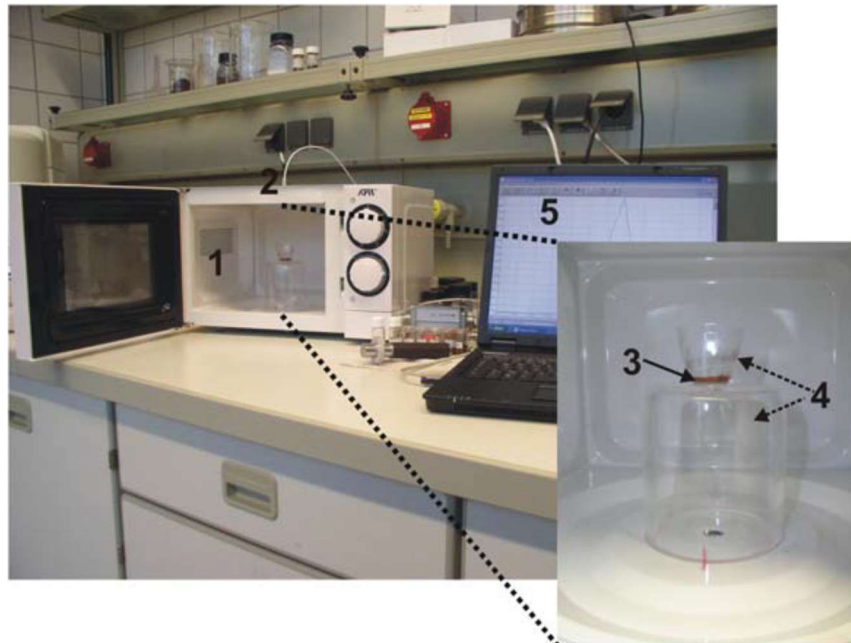


Abb. 20: Testapparatur zur Ermittlung der Erwärmung  $\vartheta(t)$  der BHF-Pulver infolge Mikrowellenabsorption bei 2,45 GHz [22]

1 – Mikrowellenherd, 2 – IR-Sensor, 3 – Pulverprobe, 4 – Kieselglastiegel, 5 – PC mit Messwerterfassungs- und -verarbeitungsprogramm

Von jeder Probe wurden drei Temperaturkurven  $\vartheta(t)$  jeweils nach Abkühlung aufgenommen. Dabei wurde die Probenmasse vor und nach der Mikrowellenerwärmung kontrolliert. Bei Massenänderungen, die auf Reaktionen im Pulver (z.B. Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$ ) zurückzuführen sind, wurde die Heizdauer entsprechend verkürzt.

Die gemessenen Temperaturkurven  $\vartheta(t)$  wurden auf eine Anfangszeit  $t = 0$  und Anfangstemperatur  $\vartheta_0$  korrigiert, die sich als Mittelwert aus den gemessenen Temperaturen  $\vartheta_i$  zwischen Aktivierung der Messwerterfassung und des Mikrowellenherdes ergibt:

$$\vartheta_0 = \frac{1}{t} \sum_{i=1}^t \vartheta_i \quad (4.14)$$

Abb. 21 zeigt beispielhaft die an einer Pulverprobe aufgenommenen Erwärmungskurven  $\Delta\vartheta(t)$

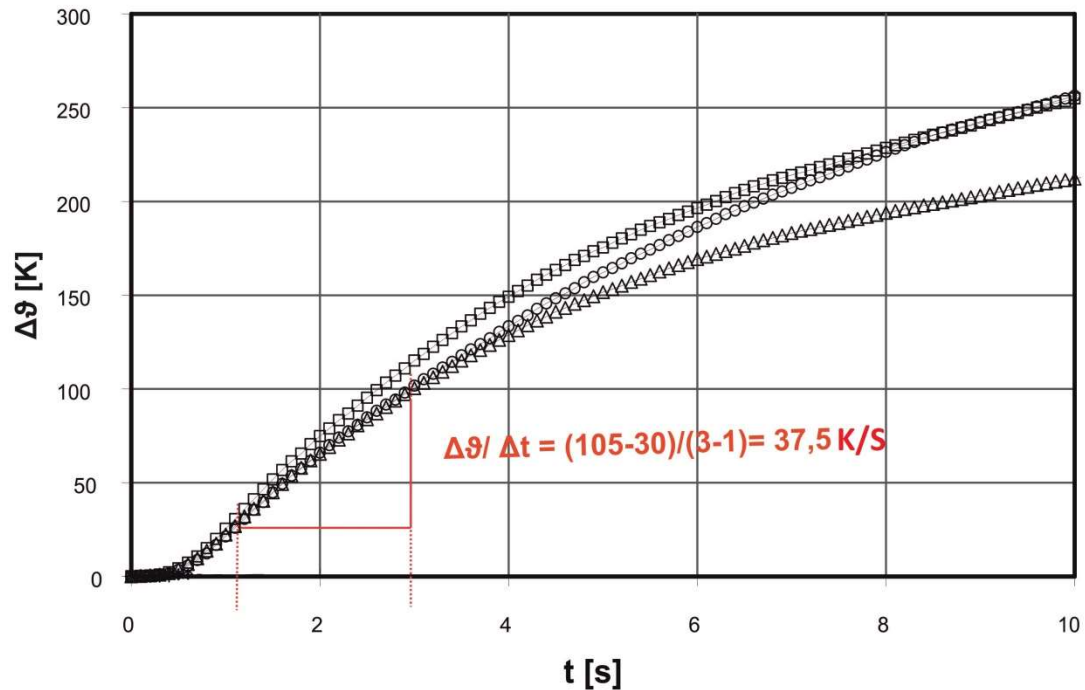


Abb. 21: Erwärmungskurven  $\Delta\theta(t)$  an einer Pulverprobe, Mittelwertkurve  $\Delta\theta_m(t)$  und adiabatischer Bereich (rot), aus dem die Aufheizgeschwindigkeit  $\Delta\theta/\Delta t$  bestimmt wurde

Die sich aus dem adiabatischen Teil der Erwärmungskurve ergebende Aufheizgeschwindigkeit ist Maß für die elektromagnetisch absorbierte Leistung  $P_V$  [22], da hier gilt.

$$P_v = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = m_p \cdot c_p \frac{\Delta \theta}{\Delta t} \quad (4.15)$$

wobei  $P_V$  die absorbierte Mikrowellenleistung,  $Q$  die absorbierte Mikrowellenwärme,  $m_p$  die Probenmasse und  $c_p$  seine spezifische Wärmekapazität bezeichnen.

Bei gleichen Probenmassen  $m_p$  und der Annahme, dass sich die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  der synthetisierten BHF-Pulver nicht wesentlich ändert, ist

$$P_v \propto \frac{\Delta \theta}{\Delta t} \quad (4.16)$$

Das ermöglicht einen ersten Vergleich der elektromagnetischen Funktionalität der synthetisierten Pulver.

#### 4.2.2.5 Komplexe Permittivität und Permeabilität

Die frequenzabhängige elektromagnetische Absorption von nichtleitfähigen Materialien ist mit der relativen komplexen Permeabilität und Permittivität beschreibbar (s. Abschnitt 3.1.2 und [118]) Zur Ermittlung der relativen komplexen Permittivität und Permeabilität kommt das Transmissions-Reflexion-Messverfahren nach [119] und [120] zum Einsatz.

Bei dem Transmissions-Reflexion-Messverfahren wird die Materialprobe in einen koaxialen elektrischen Leiter eingebracht. Dieses Messverfahren wurde in der Hochschule für Telekommunikation Leipzig (HfTL), Fachgebiet Theoretische Elektrotechnik, Elektromagnetische Verträglichkeit von Herrn Karsten Rabe und Prof. Dr.-Ing. Detlef Schlayer entwickelt. Aus der durch die Probe verursachten reflektierten und transmittierten elektromagnetischen Welle (EM-Welle) kann die relative komplexe Permeabilität und Permittivität berechnet werden.

Für Materialien, die aus mehreren Phasen bestehen oder die wie Pulverpressungen Lufteinschlüsse aufweisen, ist eine Korrektur nötig, um diese Einflüsse zu eliminieren. Eine Möglichkeit dazu ist die Mischungsformel nach Bruggeman, welche für ungeordnete Kugelaggregate wie folgt lautet [26].

$$v_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1 + \varepsilon_{eff}} + (1 - v_1) \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_2 + \varepsilon_{eff}} = 0 \quad (4.17)$$

Aus der Kenntnis der Volumenanteile  $v_1$  und  $v_2$  der Mischung, der Permittivität eines Stoffes - z.B.  $\varepsilon_1$  – sowie der gemessenen effektiven Permittivität  $\varepsilon_{eff}$  ist die Permittivität  $\varepsilon_2$  des unbekannten Materials (hier: BHF-Pulver) berechenbar. Analoges gilt für die Permeabilität.

Bei dem verwendeten koaxialen Leiter handelt es sich um 7 mm-Messzelle, die es im Gegensatz zu Hohlleitern ermöglicht den gesamten Frequenzbereich bis 18 GHz abzudecken. Zur Herstellung luftfreier Pulvergemische wurde der als Presshilfsmittels bekannte Polyvinylalkohol (PVA 15000/ Fluka Chemie AG, Buchs/ Schweiz) benutzt. Die Feststoffdichte von PVA 15000 beträgt 1,297 g/cm<sup>3</sup>. Die Permittivität von PVA 15000 wurde in Abhängigkeit von der Frequenz ermittelt. Das PVA 15000 sowie die BHF-Pulvergemische wurden direkt in der Messzelle verpresst. Der Pressdruck betrug ca. 400 N/mm<sup>2</sup>. Dadurch treten keine Luftspalten zwischen Probe und Messzelle auf, welche Messfehler verursachen.

In Abb. 22 ist die Messzelle mit einer Materialprobe der Dicke  $d$  und der Wellenimpedanz  $Z_1$  ersichtlich. Port 1 und Port 2 stellen die Ebenen zur Ermittlung der Transmission und

Reflexion mit einem vektoriellen Netzwerkanalysator (ZVM, 10MHz - 20GHz, Rohde & Schwarz) dar. Für die Berechnung der elektromagnetischen Materialparameter wird der Einfluss des Bereiches I, welcher mit Luft (Wellenwiderstands  $Z_0$ ) gefüllt ist, rechnerisch korrigiert.

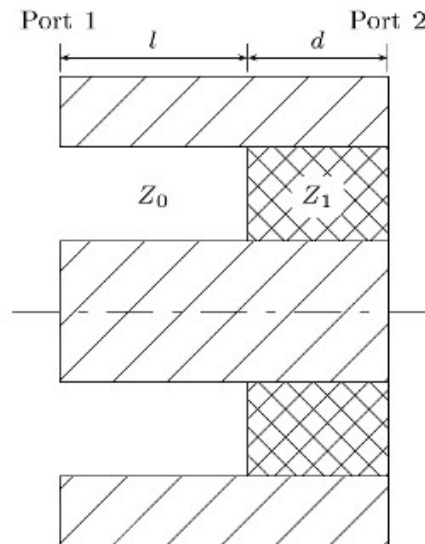


Abb. 22: Koaxiale Messzelle mit Probe zur Ermittlung dessen komplexen Permittivität und Permeabilität in Abhängigkeit der Frequenz bis 18 GHz [26].

$Z_0$  – Wellenimpedanz der Luft,  $Z_1$  – Wellenimpedanz der Probe,  $l$  – Dicke der Luftschicht,  $d$  – Dicke der Probe

#### 4.2.2.6 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie liefert wertvolle Einblicke in die Morphologie und Gefüge der hergestellten substituierten Pulver.

Für die morphologische Bewertung bzw. der Partikelgröße, das Aspektverhältnis oder der Kristallinität der BHF-Partikel wurde ein „Rasterelektronenmikroskop ESEM XL 30/FEI“ der Firma Phillips, das mit einer Lanthanhexaborid-Kathode bestückt ist, verwendet.

Die Präparation der Proben erfolgte durch Aufbringen und feines Verteilen des zu untersuchenden Pulvers ( $\leq 63 \mu\text{m}$ ) auf einen Al-Probenträger. Anschließend wurden die Al-Probenträger mit einer dünnen Goldschicht besputtert, was eine Aufladung im REM verhindert und so eine bessere Bildqualität gewährleistet.

Während der Probenanalyse befinden sich die präparierten Proben mit Al-Probenträger in der Hochvakuumapparatur (Probenkammer) des REM auf einem Goniometer, das neben Translation in x-, y- und z-Richtung auch ein Verkippen und eine Rotation erlaubt.

Die Elektronen werden mit einer Hochspannung von bis zu 30 kV gegen die Probe beschleunigt. Der Abstand Elektrode- Probe („Working Distance“) betrug 5 bis 10 mm.

Zur Charakterisierung der Kristallgröße wurden die Diagonalen  $a^*$  und Dicken  $d$  der Kristalle jeweils 25 bis 30 Mal manuell aus elektronenmikroskopischen Aufnahmen ermittelt, siehe Abb. 23. Aus den Anzahlverteilungen der ermittelten Diagonalen  $F_0(a^*)$  bzw. der Dicken  $F_0(d)$  wurden die  $a^*_{50}$ - bzw.  $d_{50}$ -Werte bestimmt. Das Aspektverhältnis ergibt sich dann aus dem Verhältnis der Werte  $a^*_{50}/d_{50}$ .

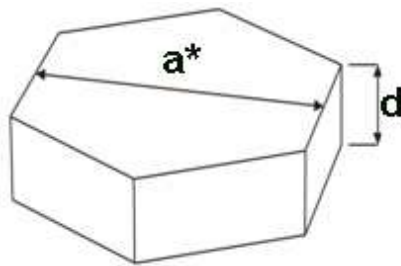


Abb. 23: Schematische Darstellung eines BHF-Kristalls mit den ermittelten Abmessungen  $a^*$  und  $d$

#### 4.2.2.7 Dichtebestimmung

Die Bestimmung der Dichte der Pulver erfolgte mit einem Gasverdrängungspyknometer „AccuPyc 1330 Pycnometer“ der Firma Micromeritics.

Es misst über die Adsorption eines Messgases (hier Argon) das Feststoffvolumen von Materialien mit regulärer oder irregulärer Geometrie. Die Materialien können als Pulver, oder als kompaktes Material vorliegen [121].

Die Proben müssen frei von Wasserdampf und anderen adsorbierten Gasen sein. Deshalb wurden die Proben eine Stunde bei 120 °C getrocknet und anschließend in einem Exsikkator auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach erfolgte die Einwaage der Probe (1 ... 2 g) mit einer Genauigkeit von 0,1 mg. Dabei sollten die Proben nur kurze Zeit mit der Atmosphäre in Kontakt treten, um die Wiederanlagerung von Gasen oder Verunreinigungen aus der Atmosphäre möglichst zu vermeiden. Im Anschluss daran wurde der Probenbehälter mit der Probe in das Pyknometer eingebracht und die Probenkammer dicht verschlossen. Dann findet nach Spülvorgängen die Volumenmessung statt (15 Volumenmessungen). Aus dem ermittelten Probenvolumen ( $V_{P, D}$ ) und der vor der Volumenmessung bestimmten Probenmasse ( $m_{P, D}$ ) wird die Dichte  $\rho$  nach Gl. (4.18) berechnet.



$$\rho = m_{P, D} / V_{P, D} \quad (4.18)$$

Aus 3 Messungen je Probe wurden abschließend der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet.

#### 4.2.2.8 Probenvibrationsmagnetometer (VSM)

Die Charakterisierung der statischen magnetischen Eigenschaften der synthetisierten Pulver erfolgte mit einem Probenvibrationsmagnetometer „VSM 7312“ der Firma Lakeshore bei Raumtemperatur und angelegtem Feld bis zu  $\pm 1,28 \times 10^6$  A/m. Aus den damit ermittelten Hysteresekurven  $M(H)$  wurden die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  und die Koerzitivfeldstärke  $\mu H_c$  bestimmt.

Dazu werden ca. 30 mg (bestimmt mit Präzisionswaage „Semi Micro Balance MC210P“ der Firma Sartorius) des substituierten Bariumhexaferritpulvers in eine Glasküvette (Zylinder) gestopft, die an einem nichtferromagnetischen Probenträger fixiert und in dem Luftspalt des Elektromagneten des Vibrationsmagnetometers positioniert wird. Das homogene, statische Magnetfeld wird von einem wassergekühlten Spulenpaar, das auf einen Magnetkreis in der Nähe des Luftspaltes angeordnet ist, erzeugt. Bei der Messung wird der Probenhalter in eine definierte und konstante Schwingung (Frequenz: 90 Hz) in z-Richtung (senkrecht zum Magnetfeld) zum Magnetfeld des Elektromagneten versetzt. Die ausgerichteten magnetischen Momente im Probenmaterial induzieren in Abhängigkeit von Richtung und Größe der vom Elektromagneten erzeugten Feldstärke  $H_0$ , in den Pick-up-Spulen eine Spannung  $u(t)$ . Der Effektivwert dieses Signals ist proportional zu der Summe der magnetischen Momente in der Probe. Es gilt Gl. (4.19):

$$M(H_0) = \mu_0 \Sigma m_i(H_0) / V_{P, VSM} \quad (4.19)$$

mit  $M$  = Magnetisierung,  $m_i$  = magnetische Momente in der Probe,  $H_0$  = magnetische Feldstärke im Luftspalt des Elektromagneten und  $V_{P, VSM}$  = Volumen der gestopften Probe.

Das Probenvolumen wurde mittels der Gl. (4.20) ermittelt

$$V_{P, VSM} = (\pi \times r_p^2 \times (h - r_p)) + (\frac{4}{3} \pi \times r_p^3) / 2 \quad (4.20)$$

wobei  $r_p$  der Innenradius des Probenbehälters entspricht und  $h$  die Höhe der gestopften Probe darstellt.

Die gemessene Kurve  $M(H_0)$  wird mit der folgenden Gleichung in  $M(H)$  umgewandelt:

$$H = H_0 - N \cdot M \quad (4.21)$$

wobei  $H$  ist das magnetische Feld innerhalb der Probe,  $H_0$  das angelegte Feld,  $N$  der äußere, geometrische Entmagnetisierungsfaktor und  $M$  die Magnetisierung.

Eine Möglichkeit, den Entmagnetisierungsfaktor experimentell zu bestimmen, ist der Vergleich einer gemessenen Hysteresekurve mit einer idealen Hysteresekurve. Die Steigung für niedrige Magnetisierungen  $M$  einer idealen Kurve ist unendlich und zeigt kein entmagnetisierendes Feld (Schema in Abb. 24). Durch Bestimmung des Winkels zwischen experimenteller und idealer Hysteresekurve bei niedriger Magnetisierung  $M$  kann  $N$  nach Gl.(4.22) berechnet werden [122]. Es ist demzufolge möglich, den Entmagnetisierungsfaktor direkt aus der Scherung der Hysteresekurve zu bestimmen [122].

$$N = (\tan \alpha)_{H=H_c} = \frac{\Delta M}{\Delta H} \quad (4.22)$$

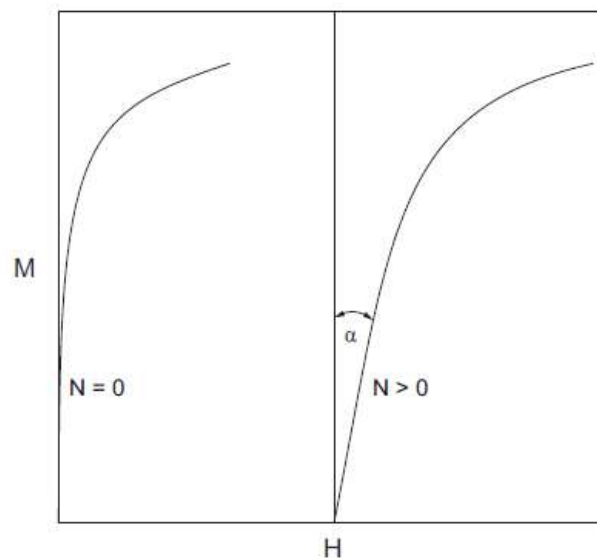


Abb. 24: Schema zur Bestimmung des Entmagnetisierungsfaktors  $N$  durch Ermittlung der Steigung einer Magnetisierungskurve nach [122].

#### 4.2.2.9 Mössbauerspektroskopie

Die Mössbauerspektroskopie ist eine Methode für die Bestimmung von Kernzuständen mittels Absorption von  $\gamma$ -Quanten durch eine Probe. Die auftretenden Effekte

(Hyperfeinwechselwirkungen) lassen Rückschlüsse über die elektronische Umgebung der untersuchten Kerne zu.

Mössbauerspektroskopie wurde in dieser Arbeit ausschließlich in Transmissionsanordnung und bei Raumtemperatur betrieben, um die Position der Substituenten im Kristallgitter zu bestimmen. Das benutzte Gerät steht an der „Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Departamento de Física“ in Lima, Peru. Die bestehende Kooperation mit dieser Partneruniversität war die Basis für die Mössbauer-Untersuchungen.

Zu einem Mössbauerspektrometer gehören eine Strahlungsquelle, ein Antrieb, Funktionsgenerator, Einkanaldiskriminator, Vielkanalanalysator sowie Detektor.

Der Antrieb erzeugt eine sich periodisch ändernde Geschwindigkeit der Strahlungsquelle, wobei das Zählrohr die zu jedem Geschwindigkeitsintervall gehörende Zählrate an den Vielkanalanalysator weitergibt und die Zählereignisse pro Zählkanal summiert. In dieser Arbeit wurden 1024 Kanäle für Hin- und Rückbewegung des Antriebs verwendet. Der Antrieb funktioniert elektromagnetisch - nach dem Lautsprecherprinzip.

Als Funktionsgenerator diente das Gerät FG 351 und als Vielkanalanalysator der Gerätetyp MP 4. Als Mössbauerquelle diente  $^{57}\text{Co}$  in einer kubischen Rhodiummatrix.

Für die Auswertung der Rohdaten stand ein Faltprogramm „Normos“ zur Verfügung, mit dem die Zählraten pro Kanal für Hin- und Rückbewegung der Quelle relativ zur Probe durch Faltung zur Deckung gebracht werden konnten. Die so erhaltenen Spektren wurden mit Hilfe einer Kalibriermessung an einem Mehrlinienabsorber geeicht. In dieser Arbeit wurde  $\alpha$ -Eisen mit seinen gut bekannten Linienparametern als Eichstandard verwendet. Die Mitte des Spektrums wird mit 0 mm/s definiert, daher liegen alle gemessenen Isomerieverschiebungen relativ zu diesem Standardabsorber.

Der Abstand der Kanäle untereinander ergibt sich aus dem genau bestimmten Wert von 10,6248 mm/s für den Abstand der äußeren Sextettlinien des  $\alpha$ -Eisens.

Damit war es möglich die Gitterplatzbelegungen der Substituenten in den substituierten Bariumhexaferriten in Abhängigkeit der Substitutionsart und- rate sowie der Prozessparameter zu bestimmen.



## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Einfluss der Schmelzsubstitution auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Flakes

#### 5.1.1 Physikalische Eigenschaften der Flakes

Zu Beginn der Untersuchungen an den Titan substituierten BHF-Flakes der Zusammensetzung (Mol-%)  $40 \text{ BaO} + 33 \text{ B}_2\text{O}_3 + (27-x) \text{ Fe}_2\text{O}_3 + x \text{ TiO}_2$  mit  $x = 0, 1,8, 3,6, 4,2, 5,4, 7,2, 9$  wurde sichergestellt, dass diese röntgenamorph sind. Die Diffraktogramme weisen keine eindeutigen Peaks, sondern mehrere breiten Reflexe (Glasphasen) auf (s. Anhang 11). Die Flakes sind somit röntgenamorph, d.h. mittels XRD konnten keine Kristalle nachgewiesen werden.

Die Entwicklung kristalliner Phasen wurde mittels DSC untersucht. In der .Abb. 25 sind die DSC Kurven für die Titan substituierten BHF-Flakes in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

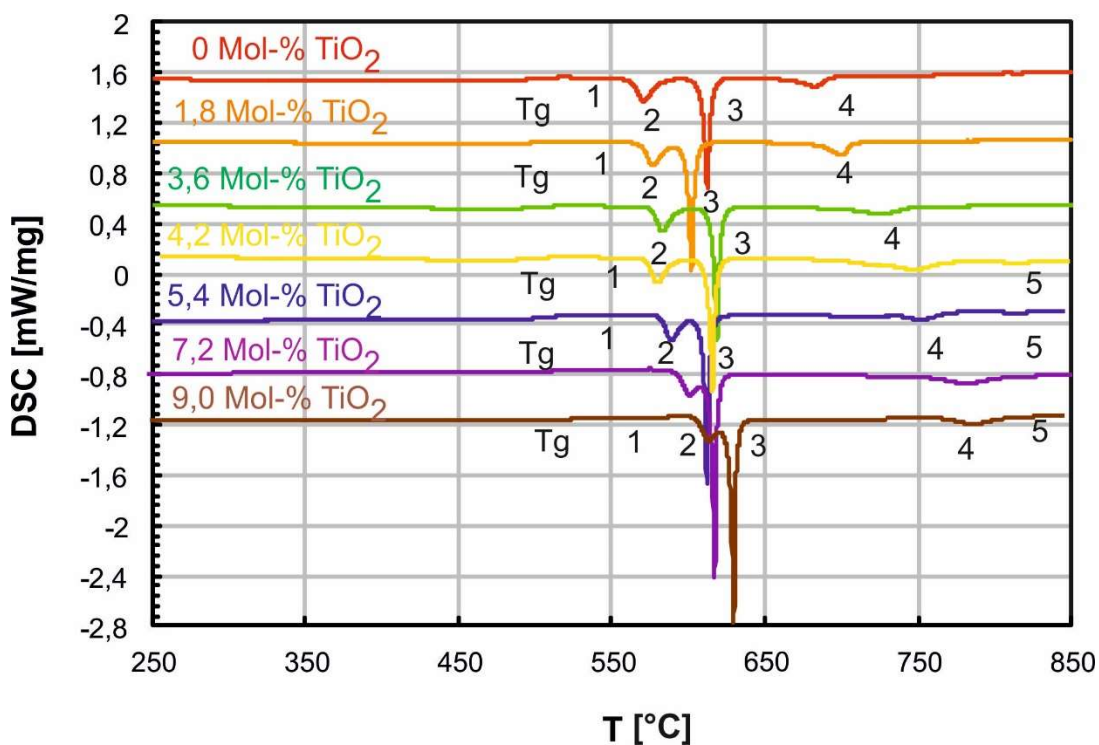


Abb. 25: Vergleich der DSC – Kurven für die Titan substituierten BHF Flakes bei der Heizrate von  $5 \text{ K / min}$  im Pt-Tiegel unter Luft in Abhängigkeit von der Temperatur

Aus allen DSC-Kurven sind die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) und vier exotherme Peaks (1...4) bei verschiedenen Temperaturen zu erkennen. Die Peaktemperaturen jede Probe sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

*Tabelle 11: Temperaturwerte der Peaks in den DSC-Kurven und Massenänderungen der substituierten BHF-Flakes aus Abb. 25 und Abb. 27*

Probe	Schmelz-substitution x	DSC					TG [wt-%]
		$T_g$	Peak 1	Peak 2	Peak 3	Peak 4	Masseänderung
Ti0_01	0 Mol-% $\text{TiO}_2$	485,3°C	556,0°C	563,0°C	608,8°C	665,2°C	0,12
Ti1_01	1,8 Mol-% $\text{TiO}_2$	485,1°C	558,8°C	569,2°C	598,8°C	683,5°C	0,12
Ti3_01	3,6 Mol-% $\text{TiO}_2$	492,1°C	557,3°C	575,7°C	615,5°C	698,3°C	0,11
Ti4_01	4,2 Mol-% $\text{TiO}_2$	494,6°C	558,8°C	581,1°C	613,6°C	695,6°C	0,10
Ti5_01	5,4 Mol-% $\text{TiO}_2$	496,9°C	560,5°C	584,5°C	612,7°C	687,8°C	0,08
Ti6_01	6,4 Mol-% $\text{TiO}_2$	499,7°C	560,8°C	589,8°C	614,3°C	698,3°C	0,08
Ti7_01	7,2 Mol-% $\text{TiO}_2$	502,6°C	561,1°C	593,8°C	616,1°C	759,6°C	0,08
Ti9_01	9,0 Mol-% $\text{TiO}_2$	502,3°C	569,8°C	604,6°C	624,7°C	771,1°C	0,07

Das Ti0\_01 (unsubstituierte Flakes) dient zur Beobachtung des Kristallisationsverhaltens bei Erhöhung der Schmelzsubstitution mit Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ ).

Aus Tabelle 11 ist ersichtlich, dass sich die  $T_g$ -Werte für kleine Schmelzsubstitutionen (<4,2 Mol-%  $\text{TiO}_2$ ) kaum ändern, aber für hohe Schmelzsubstitutionen nimmt  $T_g$  zu. Anscheinend ändert die Ti-Substitution diesen charakteristischen Punkt leicht, weil  $\text{Ti}^{4+}$  nicht im Glas gelöst vorliegt und die Viskosität des Glases höher ist. Der Transformationstemperatur liegt in untersuchten Substitutionsbereich im Mittel bei  $494,8 \pm 7,9$  °C.

Weiterhin zeigen die Ergebnisse eine gleichbleibende Erhöhung des Temperaturwertes für Peak 2 und 4 mit zunehmender Schmelzsubstitution, während die Peaktemperatur 3 ein inkohärentes Verhalten mit zunehmender Schmelzsubstitution darstellt.

Die Kristallisation von Flakes mit anderen Substitutionen (z. B.  $\text{Co}^{2+}$  /  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  /  $\text{Ti}^{4+}$ ) wurde in anderen Arbeiten [17, 23] ebenfalls mit DSC, XRD und TEM analysiert, um die Phasen, die sich während des Temperns ausbilden, zu untersuchen [17, 23].

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass Peak 1 nicht eine Phasenumwandlung ist, sondern die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  charakterisiert.

Der zweite Peak resultiert aus der Ausfällung einer eisenreichen Phase (deren Ba : Fe - Verhältnis um 1 : 9 liegt). Diese Phase ist noch nicht eindeutig identifiziert und Partikelgröße beträgt etwa 5 nm.

Bei Peak 3 entstehen Bariumborate  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  und erste nachweisbare, nanoskalige Bariumhexaferritkristalle. Die BHF-Partikel besitzen eine Größe von ca. 20 nm.

Peak 4 resultiert aus dem weiteren Kristallwachstum der Bariumhexaferrite bis zu  $D \sim 50$  nm. Allerdings weisen die Kristalle zunächst eine hexagonal bipyramidale Morphologie (vgl. Abb. 26, links).

Erst bei höheren Temperaturen ( $> 800^\circ\text{C}$ ) als dem vierten Peak wurde die typische hexagonale Plättchenform für BHF erhalten (vgl. Abb. 26, rechts).

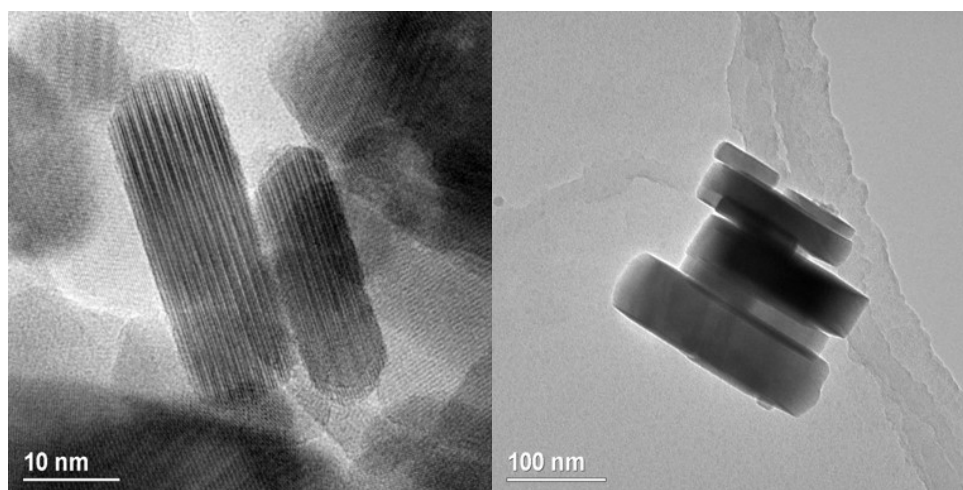


Abb. 26: TEM- Aufnahmen von beim 4. Peak (links) und bei  $840^\circ\text{C}$  (rechts) getemperten unterkühlten Schmelzen der Zusammensetzung 40 Mol-% BaO + 27 Mol-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  + 33 Mol-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , [23, 54]

Die Kristallisation von Bariumhexaferrit erfolgt also in einer glasigen Bariumboratmatrix heterogen aus mit Temperaturerhöhung entstehenden eisenreichen Bereichen. Für die Ausbildung der hexagonalen Morphologie sind Temperaturen von  $> 800^\circ\text{C}$  erforderlich. Die BHF-Partikelgrößen liegen im Bereich von 50 nm bis 500 nm, Aufheizrate und Haltedauer beeinflussen die Kristallgröße und ihr Aspektverhältnis.

In Abb. 27 sind die **TG-Analysen** für alle Proben dargestellt. Es ist bei dem unsubstituierten Flakes Ti0\_01 und bei den Ti-substituierten Flakes (Ti1\_01...Ti9\_01) eine Massenzunahme im Bereich vom  $300$  und  $600^\circ\text{C}$  zu sehen.

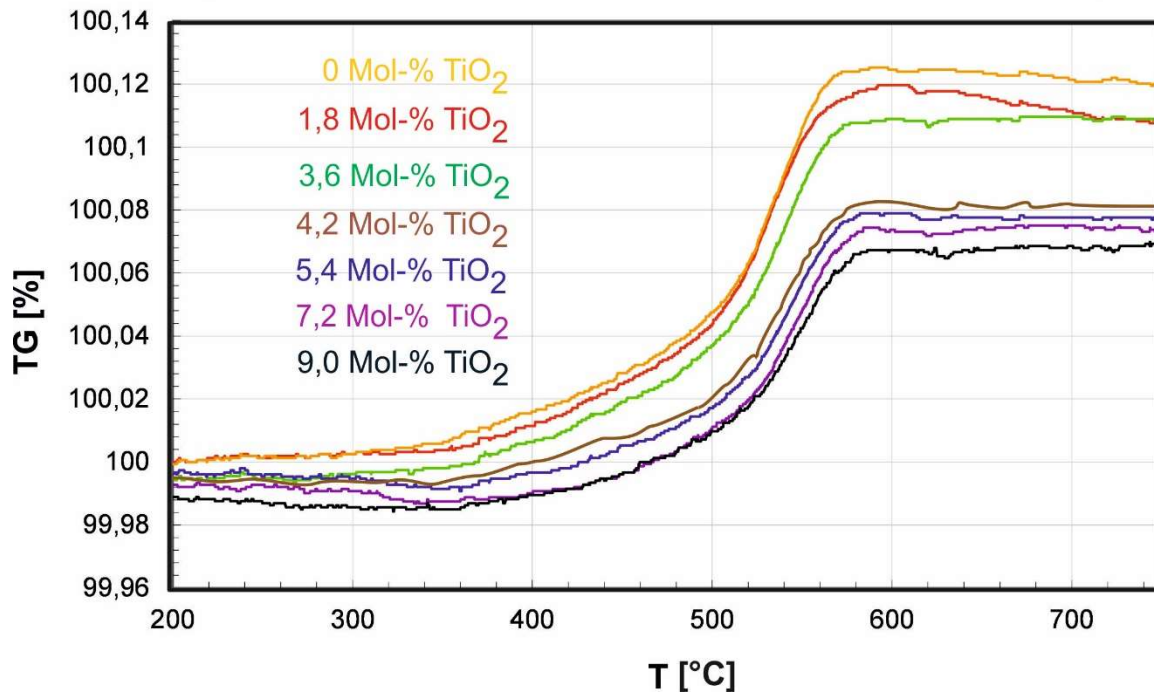


Abb. 27: TG-Kurven für BHF und Titan substituierte BHF Flakes bei der Heizrate von 5K / min im Pt-Tiegel unter Luft in Abhängigkeit von der Temperatur

Diese Massenzunahmen resultieren aus einer Oxidation durch Sauerstoffabsorption aus Luft und Diffusion in die Flakes. Die in den Flakes enthaltenen  $\text{Fe}^{2+}$ -Ionen oxidieren je nachdem wieviel  $\text{Ti}^{4+}$  im Glas vorhanden ist zu  $\text{Fe}^{3+}$  [24].

Die entsprechenden Massenänderungswerte sind in Tabelle 11 dargestellt. Hier wird mit zunehmender Schmelzsubstitution  $x \geq 4,2$  Mol-% eine geringere Massenerhöhung beobachtet.

Für den Fall der Flakes mit Schmelzsubstitution  $x = 4,2$  Mol-% erschienen neue exotherme Peaks im DSC-Diagramm bei etwa 710 °C und 825 °C. Daher wurden die Flakes Ti5\_01 bei Onsetstemperaturen von 680 °C und 800 °C untersucht, um die Phasen dieses substituierten Materials zu analysieren. Für die Flakes mit Schmelzsubstitution  $x = 7,2$  Mol-% wurden bei Onsetstemperaturen von 635 °C und 730 °C untersucht. Diese Ergebnisse sind in Abschnitt 5.3 diskutiert.

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Zusammenhanges zwischen Massenänderung und  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  in den getemperten Flakes wird in nächsten Abschnitt 5.2. dargelegt.

**Kinetische Untersuchungen der Kristallisation** wurden im Glassystem (Mol-%): 40 BaO – (27-x)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – x  $\text{TiO}_2$  – 33  $\text{B}_2\text{O}_3$  durchgeführt. Das Verständnis der Keimbildung und des Wachstums Aktivierungsenergien von dem Phasenübergang, die durch die Höhe



der Substitution beeinflusst werden, hat eine große Bedeutung, um die Syntheseparameter für die Herstellung von besseren Mikrowellen absorbierenden ferrimagnetischen Pulvern zu optimieren.

Durch systematische thermokinetische Untersuchungen mit der Simultanen Thermoanalyse STA 409 PC (Netzsch) sowie der in der NETZSCH-Thermokinetik-Software enthaltenen Modelle, wurden der Temperatureinfluss, der Einfluss von Heizrate und Temperdauer auf die Kristallisationskinetik ermittelt.

Die Proben mit Schmelzsubstitutionen  $x = 0; 1,8; 3,6; 4,6$  und  $6,4$   $\text{TiO}_2$ -Mol% wurden ausgewählt und analysiert. In Abb. 28 sind die DSC-Diagramme vom unsubstituierten BHF-Flakes bei 4 verschiedenen Heizrate 5, 10, 15 und 20 K / min dargestellt.

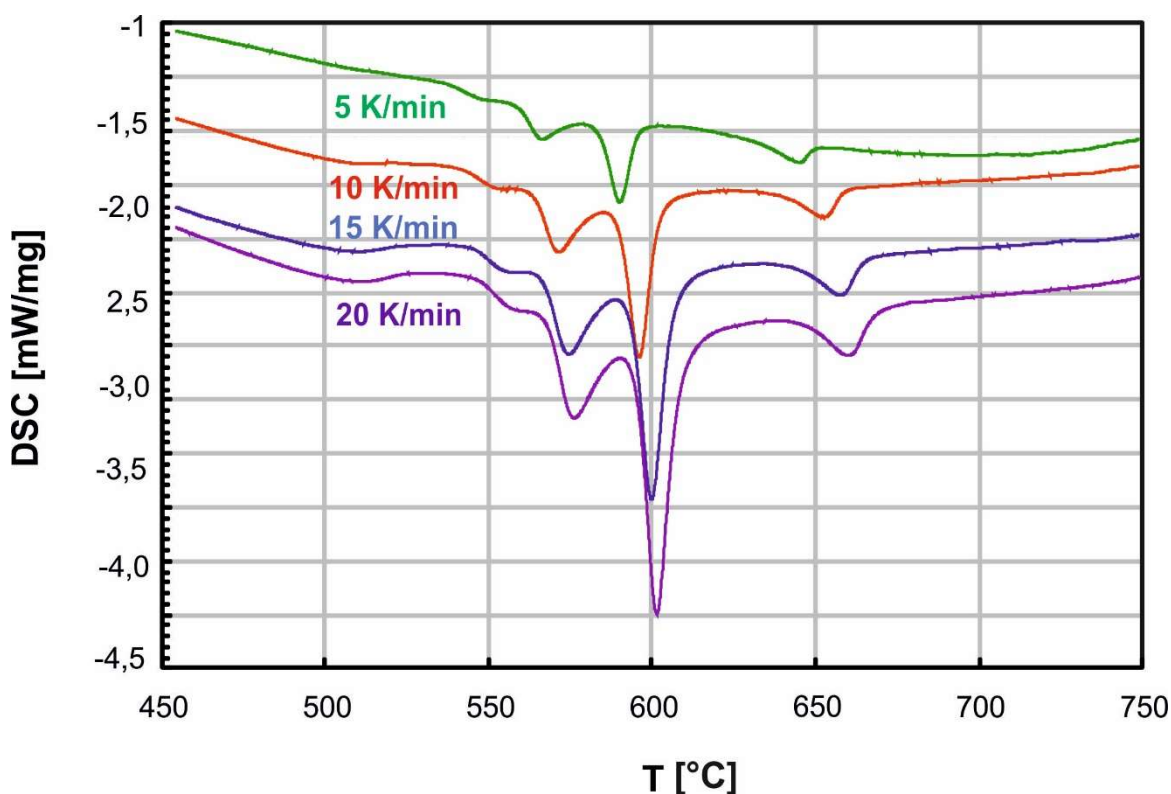


Abb. 28 Vergleich der DSC – Kurven für das nicht substituierte BHF Flakes bei der Heizrate von 5, 10, 15 und 20 K / min im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Tiegel unter Luft in Abhängigkeit von der Temperatur

Eine Erhöhung der Heizrate führt zu einer Verschiebung der Peaks zu höheren Temperaturen.

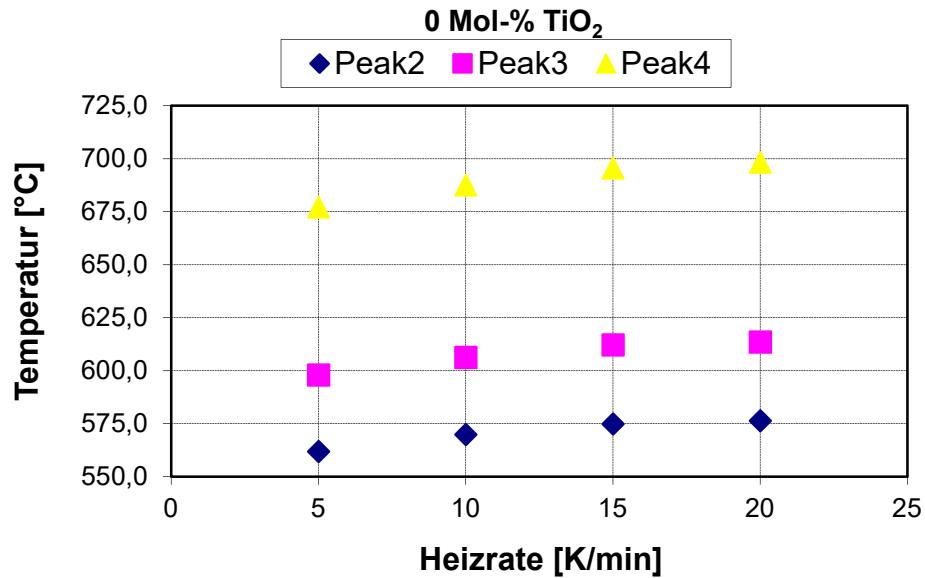


Abb. 29: Vergleich der Temperatur in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit von der Heizrate für nicht substituierte BHF Flakes im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel unter Luft

Für jede analysierten Probe wurde die DSC-Messung für jede Heizrate (5, 10, 15 und 20 K/min) dreimal durchgeführt. Die Mittelwerttemperatur jedes Reaktionspeaks ist in Abb. 29 bis Abb. 33 in Abhängigkeit der Heizrate dargestellt.

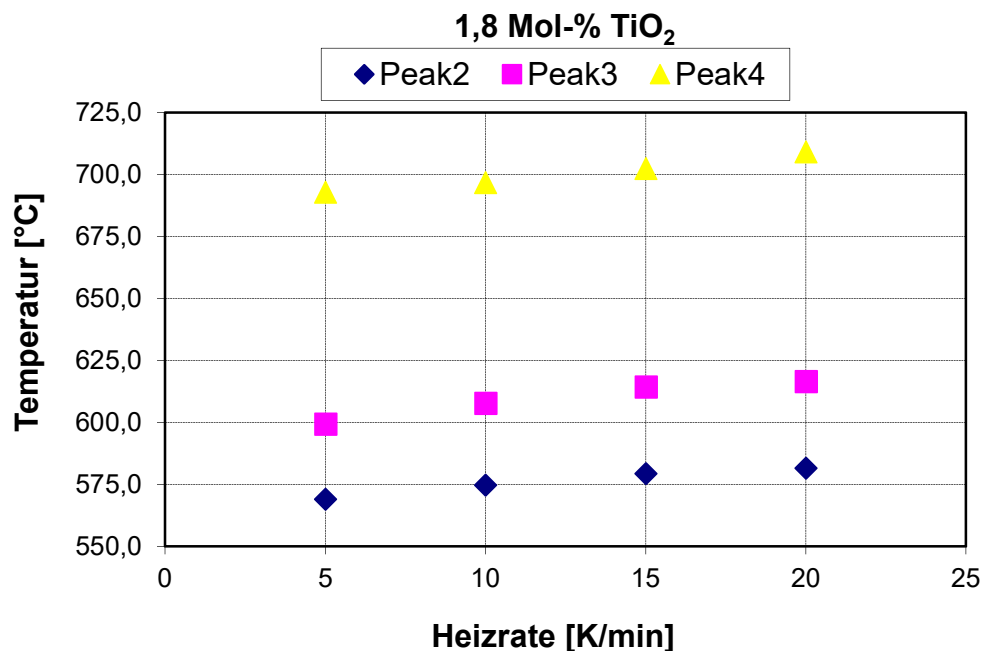


Abb. 30: Vergleich der Temperatur in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit von der Heizrate für TiO<sub>2</sub> 01 Flakes im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel unter Luft

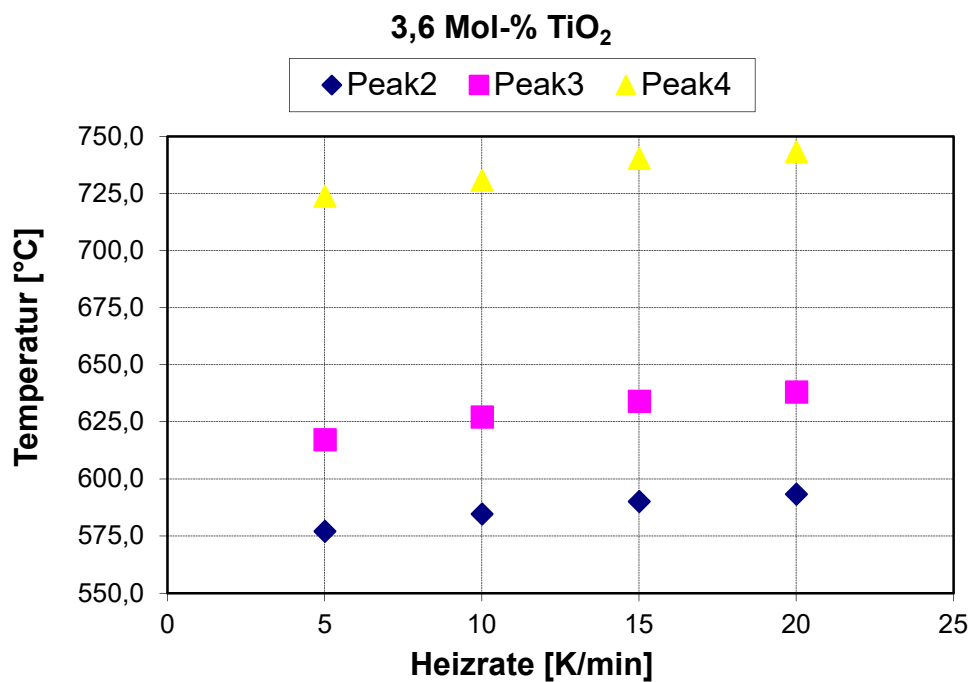


Abb. 31: Vergleich der Temperatur in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit von der Heizrate für Ti3\_01 Flakes im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel unter Luft

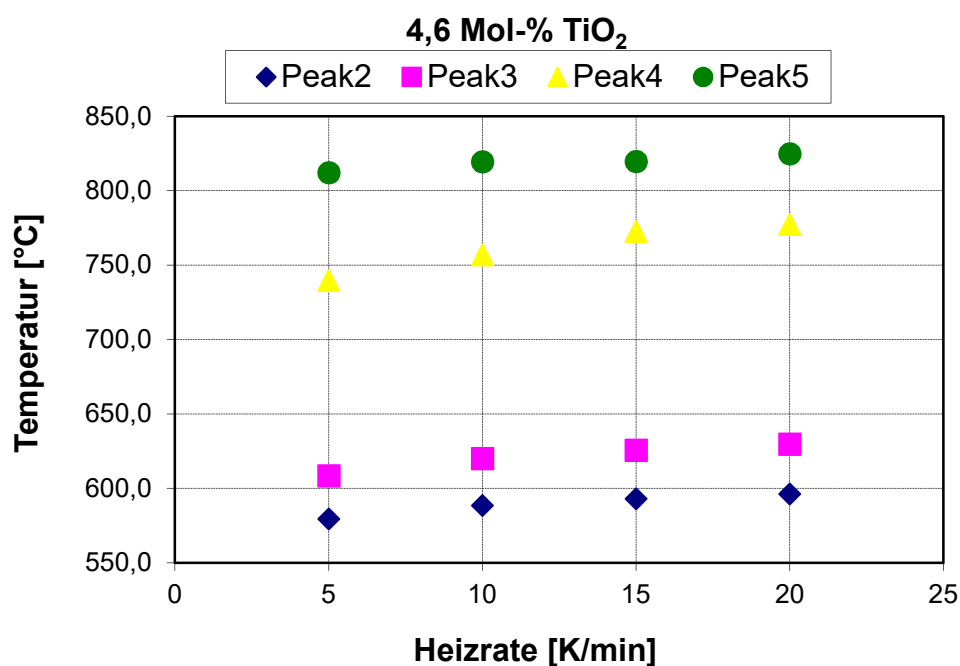


Abb. 32: Vergleich der Temperatur in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit von der Heizrate für Ti4\_01 Flakes im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel unter Luft

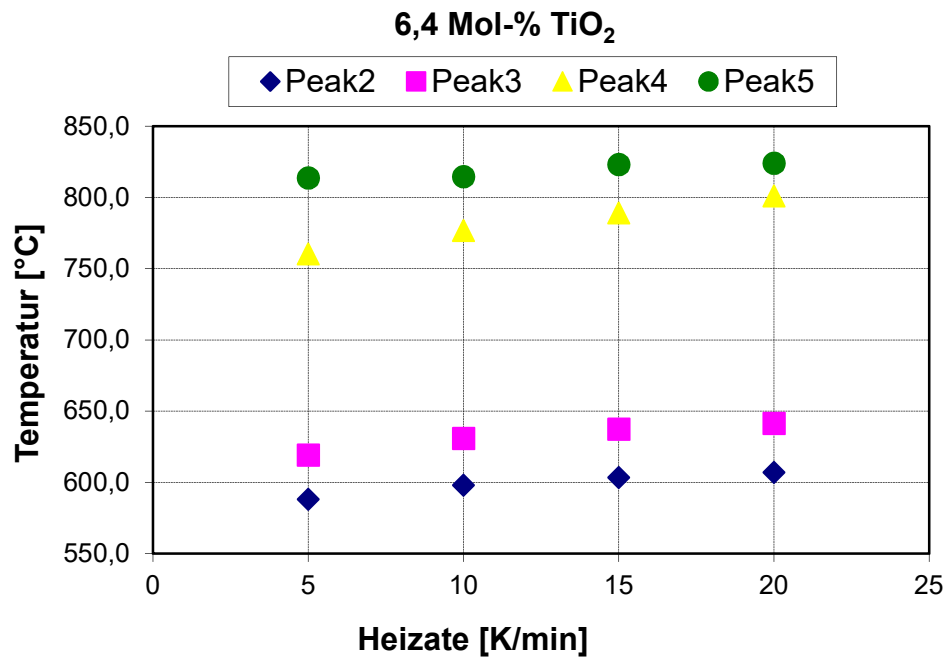


Abb. 33: Vergleich der Temperatur in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit von der Heizrate für Ti6\_01 Flakes im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegel unter Luft

Außerdem konnten die Aktivierungsenergien ( $E_a$ ) der Keim- und Kristallbildungsreaktionen mittels der Berechnungsmethode ASTM E689 in Abhängigkeit von der Höhe der TiO<sub>2</sub>-Substitution des Glases bestimmt werden (s. Abb. 34).

$E_a$  ist mit 640 kJ/mol am höchsten für den Peak 5.  $E_a$  bei den anderen Peaks nimmt mit steigender TiO<sub>2</sub>-Substitution leicht ab und die Phasenumwandlung wird nicht mit der Substitution beeinflusst. Bei  $x = 4,6$  und  $6,4$  TiO<sub>2</sub>-Mol% wurde die BaTi<sub>6</sub>O<sub>13</sub> Phase gebildet.

Es ist möglich, die  $E_a$  für den Peak 5 zu steuern, um die elektromagnetische Absorption der Ti-substituierten BHF-Pulver zu erhöhen. Die möglichen Änderungen sind die Steuerung der dielektrischen Phase BaTi<sub>6</sub>O<sub>13</sub> und die Einsetzung des Ti<sup>4+</sup>-Ion in das BHF-Gitter mit der bewussten Erhöhung des Fe<sup>2+</sup>-Anteils in der Schmelze und der Steuerung der Fe<sup>2+</sup>-Oxidation.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Temperung unter N<sub>2</sub>, um die Fe<sup>2+</sup>-Oxidation zu steuern, wird in Abschnitt 5.3 dargelegt.

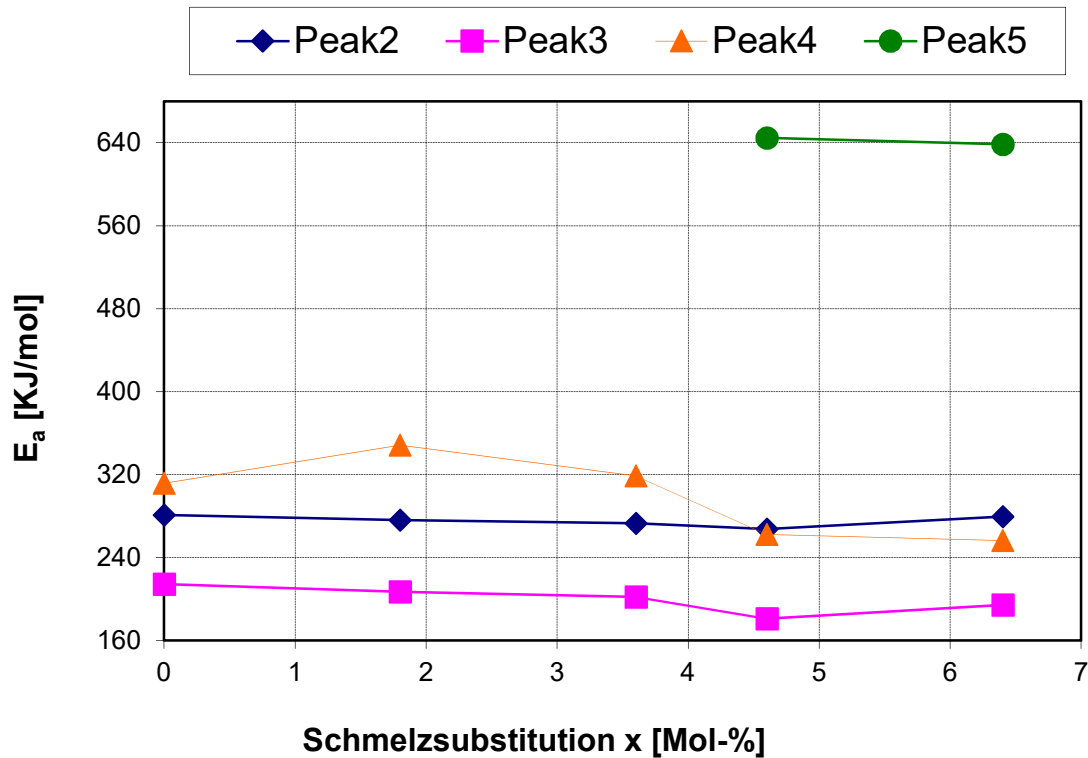


Abb. 34: Vergleich der Aktivierungsenergien  $E_a$  in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit der Höhe der Schmelzsubstitution  $x$  (Berechnungsmethode ASTM E689)

Peak2: Kristallisation von  $BaB_2O_4$ ,

Peak3: erste nanoskalige (~20 nm) Bariumhexaferritekristalle,

Peak4: kristallwachstum des Bariumhexaferrites- typische hexagonale Plättchenform,

Peak5: Kristallisation von  $BaTi_6O_{13}$

In Abb. 35 bis Abb. 38 sind die Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) und Frequenzfaktor ( $A$ ) in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit der Schmelzsubstitution  $x$  für die Ti-substituierten BHF-Pulver dargestellt.

Wie erwartet in allen Reaktionspeaks, wenn  $E_a$  abnimmt, nimmt  $A$  zu. Für den Peak 2 (s. Abb. 35) ist die Kristallisation mit 4,6 Mol-%  $TiO_2$  begünstigt. Das gleiche Verhalten zeigt sich für den Reaktionspeak 3 und den Reaktionspeak 4. Im Fall der Kristallisation im Reaktionspeak 5 wird die Substitution mit 6,4 Mol-%  $TiO_2$  begünstigt.

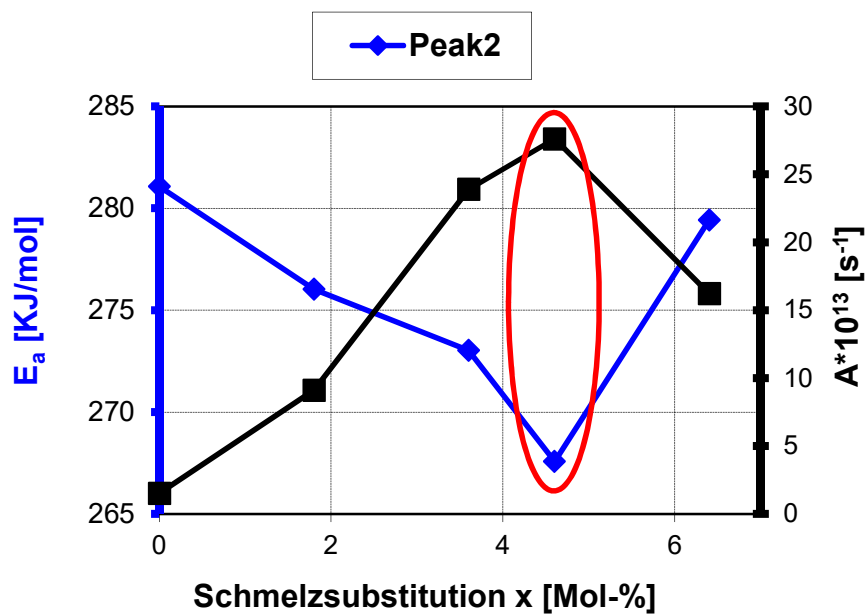


Abb. 35: Vergleich Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) und Frequenzfaktor ( $A$ ) in dem Reaktionspeak 2 in Abhängigkeit der Schmelzsubstitution  $x$  (Berechnungsmethode ASTM E689)

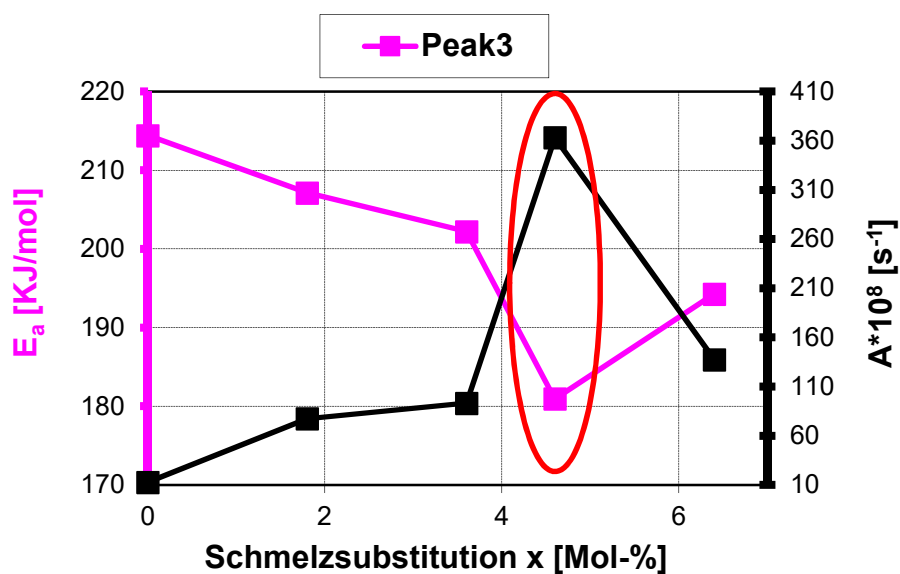


Abb. 36: Vergleich Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) und Frequenzfaktor ( $A$ ) in dem Reaktionspeak 3 in Abhängigkeit der Schmelzsubstitution  $x$  (Berechnungsmethode ASTM E689)

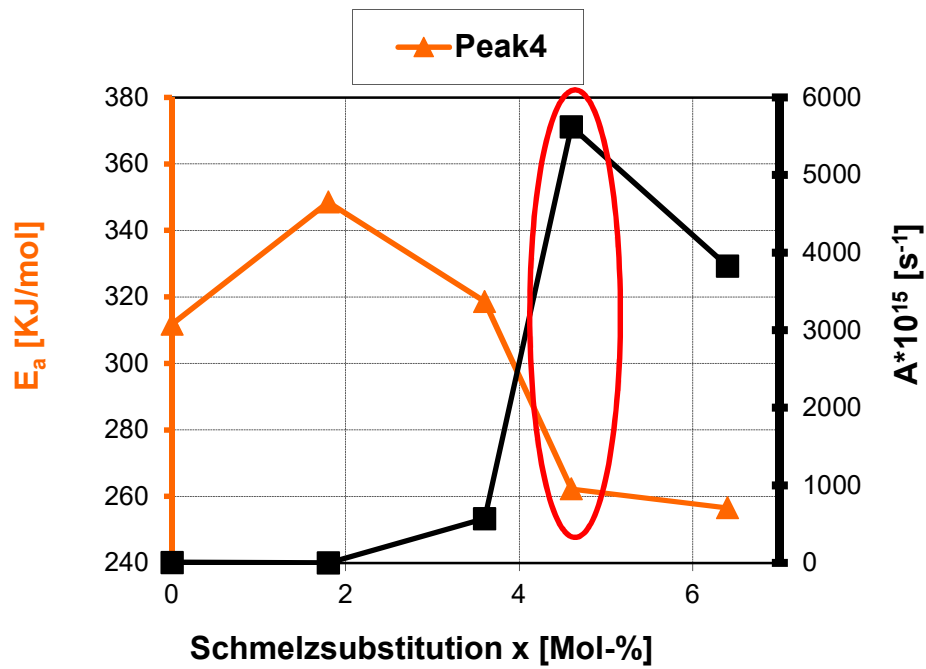


Abb. 37: Vergleich Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) und Frequenzfaktor ( $A$ ) in dem Reaktionspeak 4 in Abhängigkeit der Schmelzsubstitution  $x$  (Berechnungsmethode ASTM E689)

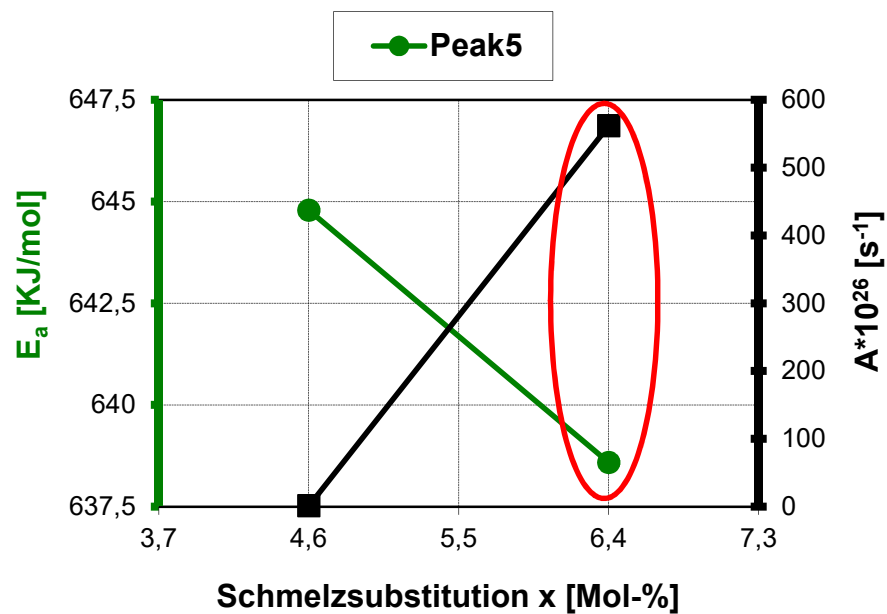


Abb. 38: Vergleich Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) und Frequenzfaktor ( $A$ ) in dem Reaktionspeak 5 in Abhängigkeit der Schmelzsubstitution  $x$  (Berechnungsmethode ASTM E689)

Aufgrund des speziellen  $\text{BaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ -Systems ist  $E_a$  der Kristallisation nicht notwendigerweise konstant und kann Variationen in verschiedenen Stufen der Umwandlung zeigen. Um die Variation der  $E_a$  zu bestimmen, wurde die differenzielle isokonversionelle Methode von FRIEDMAN verwendet. Dabei werden die Aktivierungsenergiewerte durch differenzielle oder integrierende Methoden angeglichen [116].

In Abb. 39 bis Abb. 43 sind die nach der Friedmann-Methode in jedem Reaktionspeak berechneten Aktivierungsenergien  $E_a$  in Abhängigkeit von der Funktion des Reaktionsumsatzes ( $\alpha$ ) für die Ti-substituierten BHF-Flakes dargestellt. Aus den Ergebnissen wird klar, dass  $E_a$  in jedem Reaktionspeak nicht konstant ist, sondern mit der Funktion des Reaktionsumsatzes ( $\alpha$ ) variiert. Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, dass  $E_a$  der Kristallisation bei niedrigem Wert von  $\alpha$  gleich nahezu bleibt. Aber bei höheren Werten,  $\alpha > 0,8$ , steigt die  $E_a$  an.

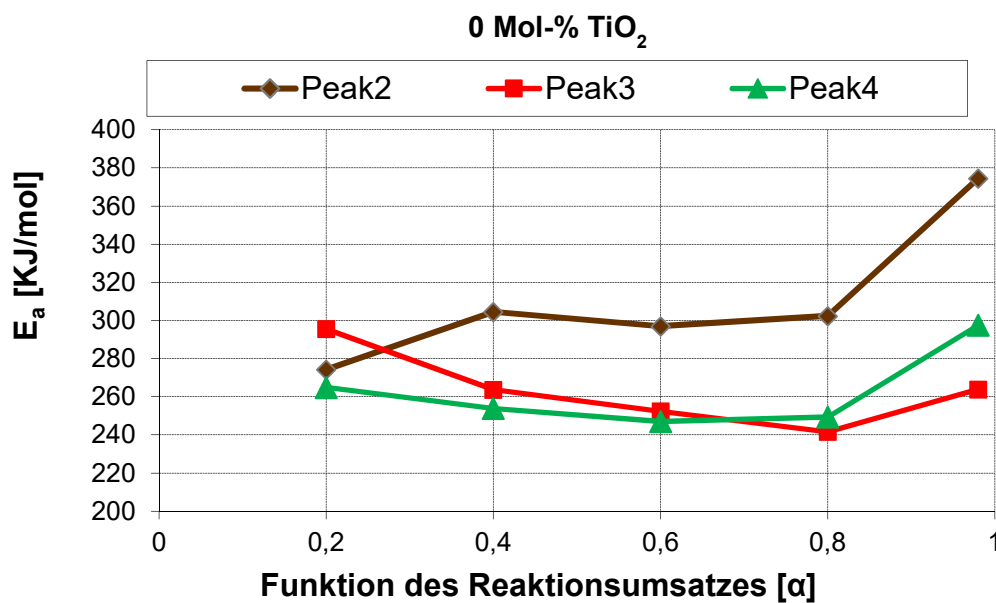


Abb. 39: Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit der Funktion des Reaktionsumsatzes ( $\alpha$ ) für das Ti0\_01 Flakes (Berechnungsmethode FRIEDMAN)



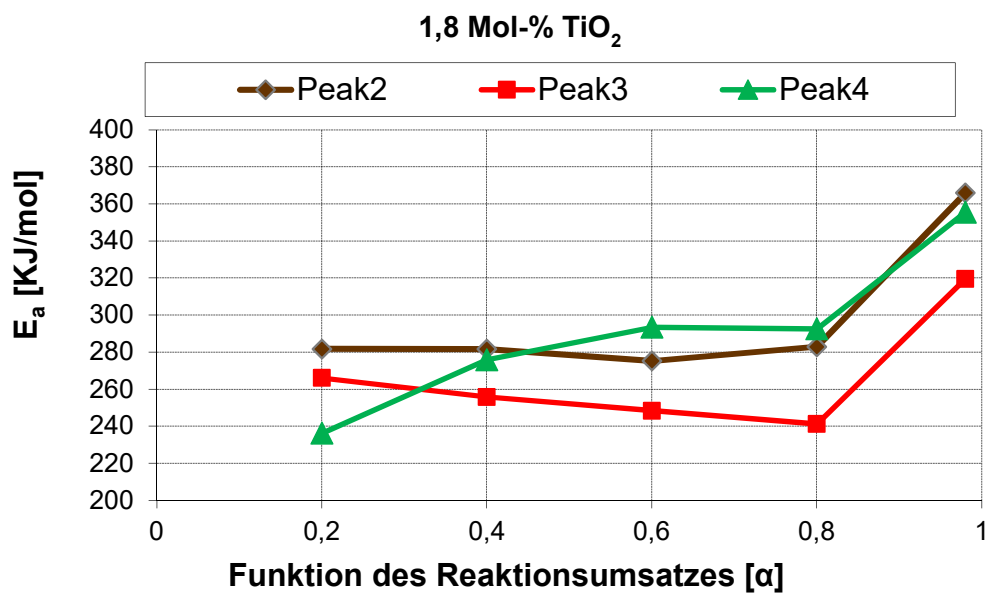


Abb. 40: Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit der Funktion des Reaktionsumsatzes ( $\alpha$ ) für das Ti1\_01 Flakes (Berechnungsmethode FRIEDMAN)

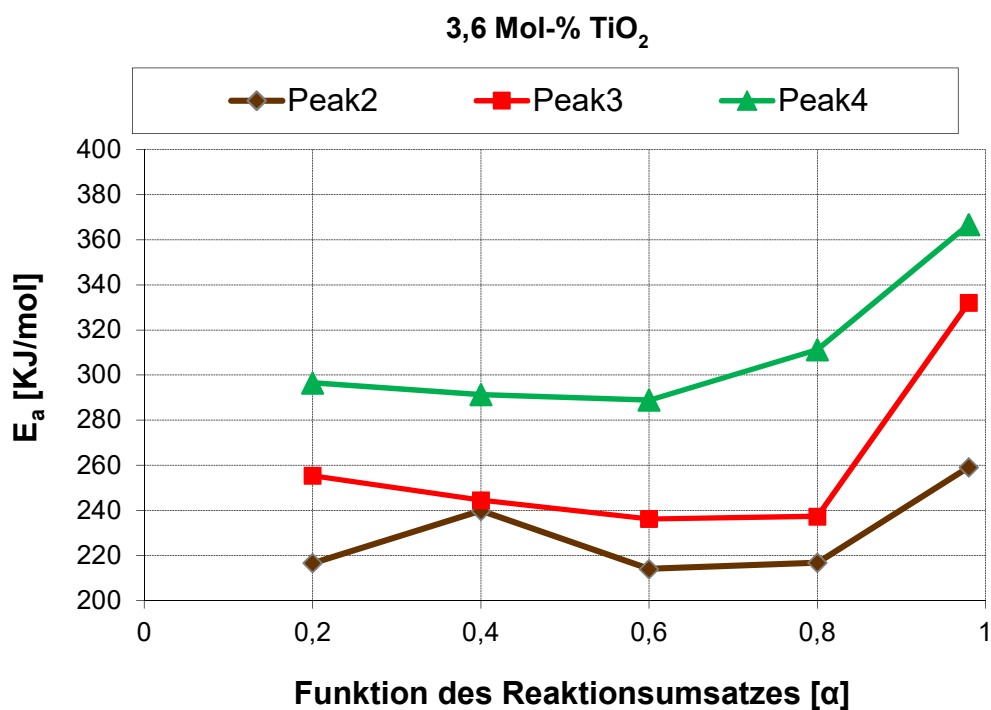


Abb. 41: Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit der Funktion des Reaktionsumsatzes ( $\alpha$ ) für das Ti3\_01 Flakes (Berechnungsmethode FRIEDMAN)

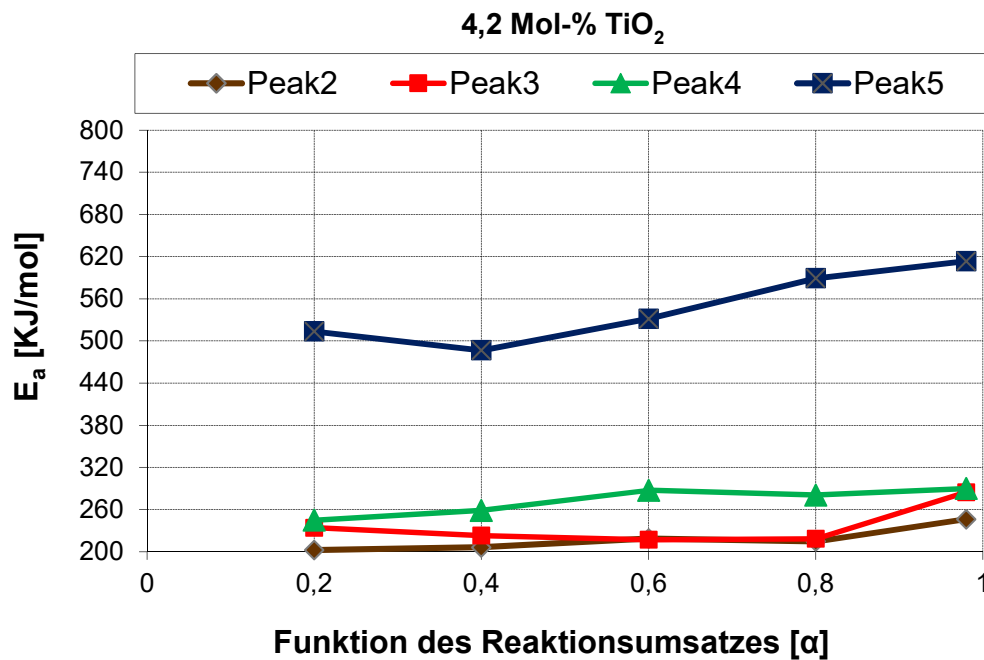


Abb. 42: Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit der Funktion des Reaktionsumsatzes ( $\alpha$ ) für das Ti4\_01 Flakes (Berechnungsmethode FRIEDMAN)

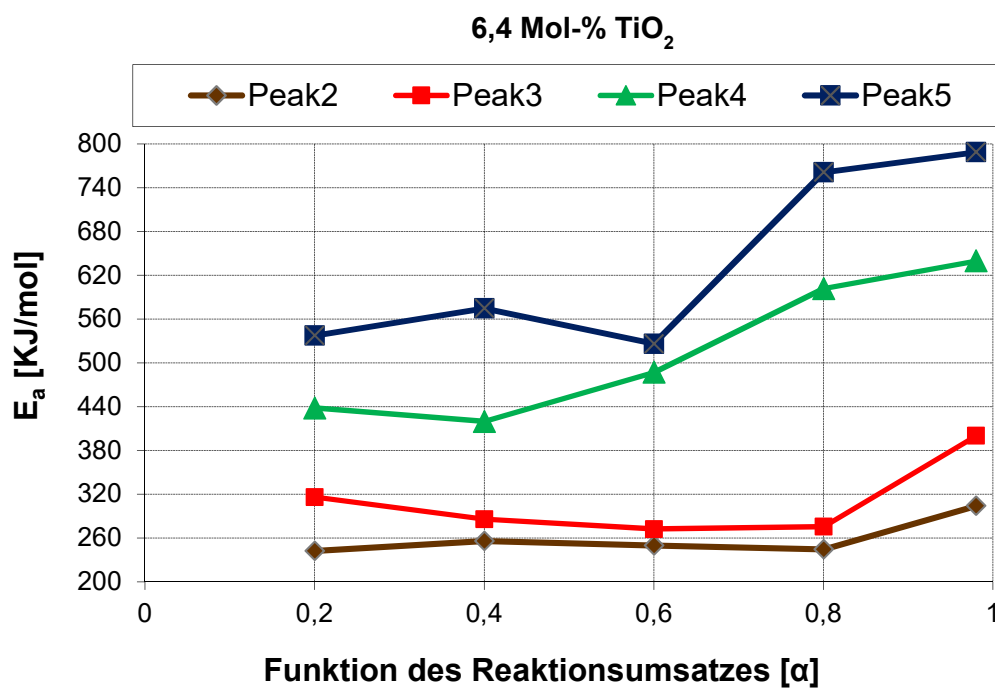


Abb. 43: Aktivierungsenergie ( $E_a$ ) in jedem Reaktionspeak in Abhängigkeit der Funktion des Reaktionsumsatzes ( $\alpha$ ) für das Ti6\_01 Flakes (Berechnungsmethode FRIEDMAN)

### 5.1.2 Chemische Eigenschaften der Flakes

In Anhang 12 sind die **ICP-OES** Ergebnisse an den Flakes im Vergleich zu den theoretischen Werten, resultierend aus der Mengeneberechnung bei Berücksichtigung des Rohstofffaktors und der Rohstoffreinheiten dargestellt. Die Mittelwerte inklusive deren Standardabweichungen und die relative Abweichungen von den theoretischen Werten über die Flaketeile befinden sich in Anhang 12. Grundsätzlich ist festzustellen, dass die gemessenen Elementanteile von den theoretischen Werten teilweise beträchtlich abweichen. Mangelnde Übereinstimmungen können durch Messfehlern oder Verlust von Material während der zahlreichen Arbeitsschritte der Herstellung entstehen.

Für die Bestimmung des  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehaltes in den Flakes wurde die **potentiometrische Cerimetrie** (s. Abschnitt 4.1.2.4) genutzt. Die Abb. 44 zeigt die  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalte in Abhängigkeit von der Schmelzsubstitution  $x$  (Mol-%).

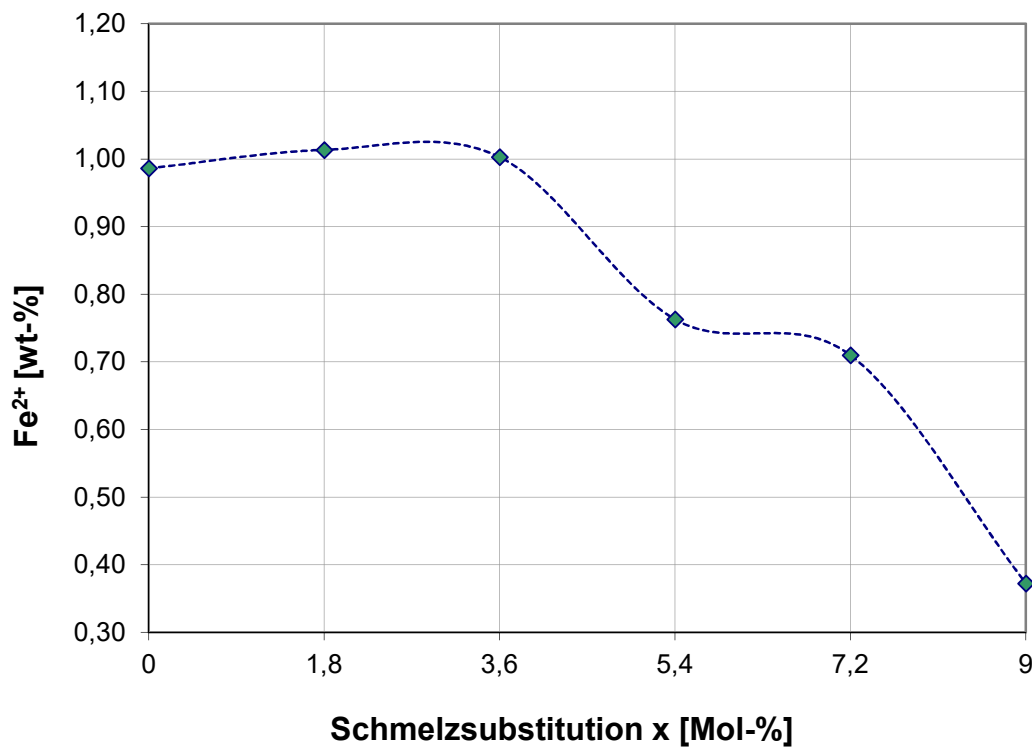


Abb. 44:  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt in Abhängigkeit von der Schmelzsubstitution  $x$  (Mol-%)

### 5.1.3 Fazit

Die Auswertung der simultanen thermischen Analysen an BHF-Flakes der Ausgangszusammensetzung (Mol-%) 40 BaO + 27 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 33 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und der substituierten Flakes mit den Ausgangszusammensetzungen (Mol-%) 40 BaO + (27-x) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 33 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + x TiO<sub>2</sub> im Bereich von Raumtemperatur bis 850 °C in Luft ergibt, dass

- in der glasigen Matrix Ti-substituiertes BHF entstehen.
- bei allen Flakes simultan dazu eine Massenzunahme infolge Oxidation Fe<sup>2+</sup> zu Fe<sup>3+</sup> stattfindet,
- das Kristallisationsverhalten der Flakes bis zu Schmelzsubstitutionen  $x < 4,2$  Mol-% TiO<sub>2</sub> nahezu identisch ist (d.h. bei allen Flakes vier exotherme Peaks (Peak 1, Peak 2, Peak 3 und Peak 4) analysiert,
- ab Schmelzsubstitutionen  $x \geq 4,2$  Mol-% TiO<sub>2</sub> fünf exotherme Peaks (Peak 1, Peak 2, Peak 3, Peak 4, Peak 5) auftreten.

Die bestimmten Fe<sup>2+</sup>-Gehalte korrelieren mit den relativen Massezunahmen der Flakes infolge Oxidation bei den Kristallisationsuntersuchungen (s. Tabelle 12)

Tabelle 12: Zusammenfassung der Fe<sup>2+</sup>-Gehalte in den Flakes

Flakes	Schmelz-substitution x	Fe <sup>2+</sup> [wt-%]		TG [wt-%]	Fe [wt-%]	Fe <sup>2+</sup> /Fe [%]
		Mittelwert	Standard-abweichung	Masseänderung	ICP	
Ti0_01	0 Mol-% TiO <sub>2</sub>	0,987	0,021	0,12	31,05	3,18
Ti1_01	1,8 Mol-% TiO <sub>2</sub>	1,014	0,092	0,12	29,65	3,41
Ti3_01	3,6 Mol-% TiO <sub>2</sub>	1,003	0,049	0,11	27,70	3,62
Ti4_01	4,2 Mol-% TiO <sub>2</sub>	0,916	0,045	0,10	25,37	3,61
Ti5_01	5,4 Mol-% TiO <sub>2</sub>	0,763	0,025	0,08	21,25	3,59
Ti6_01	6,4 Mol-% TiO <sub>2</sub>	0,735	0,038	0,08	19,13	3,84
Ti7_01	7,2 Mol-% TiO <sub>2</sub>	0,710	0,010	0,08	17,58	4,03
Ti9_01	9,0 Mol-% TiO <sub>2</sub>	0,373	0,029	0,07	17,08	2,18

Die thermokinetischen Untersuchungen von Ti-substituierten BHF Flakes wurde unter Verwendung eines nicht-isothermen Prozesses bei vier Heizraten (5, 10, 15, 20 K/min) durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass die Aktivierungsenergie die leichte Tendenz hat, sich zu verringern mit zunehmender Ti-Substitution. Die Phasenumwandlung wurde nicht von der Ti-Substitution beeinflusst.

Die Berechnung der Aktivierungsenergie mit der Methode ASTM E689 ergibt:

- $E_a$  ist niedrig für die Kristallisation von  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (Peak 2), für die Kristallisation der ferromagnetischen Phase (Peak 3) und Kristallwachstum des Bariumhexaferrites-typische hexagonale Plättchenform (Peak 4),
- $E_a$  ist signifikant größer für die Bildung der  $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$  Phase (Peak 5).

Aus der Berechnung der Aktivierungsenergie mit der Methode FRIEDMAN resultiert:

- $E_a$  bleibt nahezu gleich, wenn die Funktion des Reaktionsumsatzes ( $\alpha$ )  $< 0,8$ , aber wenn die Funktion des Reaktionsumsatzes ( $\alpha$ )  $\geq 0,8$  ist, steigt  $E_a$  an.

## 5.2 Einfluss der Schmelzsubstitution auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Pulver

### 5.2.1 Physikalische Eigenschaften der Pulver

Die Ergebnisse der **Dichtemessungen** an den Ti-substituierten BHF-Pulver, hergestellt mit der Glaskristallisationstechnik sind in Abb. 45 im Vergleich zur theoretischen Dichte und Dichten von keramisch hergestelltem BHF-Pulver aus [74] dargestellt. Die chronologisch aufeinander folgenden Pulver wurden unter die gleichen Bedingungen hergestellt. Die lineare Abnahme der Dichte bestätigt die partielle Substitution der Eisen-Ionen durch Titan-Ionen bei der Glaskristallisationstechnik, weil die Atommasse von  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen 15% geringer als die der  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen ist.

Als Regressionsgleichung ergibt sich  $\rho \text{ [g/cm}^3\text{]} = -0,193x \text{ [Mol-\%]} + 5,3677$  mit einem Regressionskoeffizient von  $R^2=0,9358$ .

Im Vergleich liegen die theoretischen Dichten [74], bis  $x < 0,9$  darunter und fallen mit einem geringere Anstieg. Als Ursache wird vermutet, ein unterschiedlicher Einbau von  $\text{Ti}^{4+}$  ins BHF und damit verbunden verschiedene Volumenänderungen der Kristalle.

Die in [74] über den keramischen Weg (Mischoxidsynthese) bestimmten deutlich geringeren Pulverdichten sind vor allem darauf zurückzuführen, dass die Kristalle nicht wie bei der Glaskristallisationstechnik vereinzelt vorliegen, sondern trotz Zerkleinerung verbunden sind. Dadurch wird ein zu großes Volumen bestimmt.

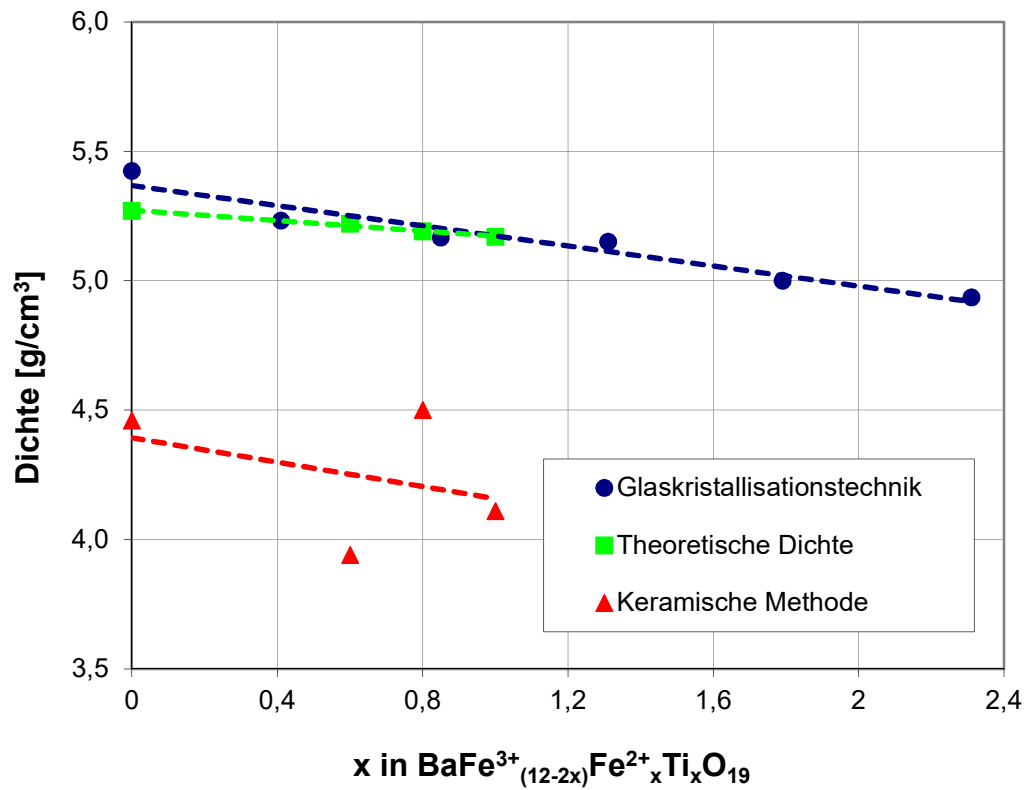


Abb. 45: Vergleich der Dichten in Abhängigkeit von Substitutionsrate  $x$  von Ti-substituierten BHF-Pulver hergestellt mit dem Glaskristallisationstechnik und mit dem keramischen Methode [74].

Die Dichten der mit der Glaskristallisationstechnik hergestellten BHF-Pulver liegen in erwarteten Bereich und weisen die erwartete Abnahme mit Zunahme der Substitutionsrate  $x$  auf.

Der Vergleich der **Röntgendiffraktogramme** der BHF-Pulver ist in Abb. 46 dargestellt.

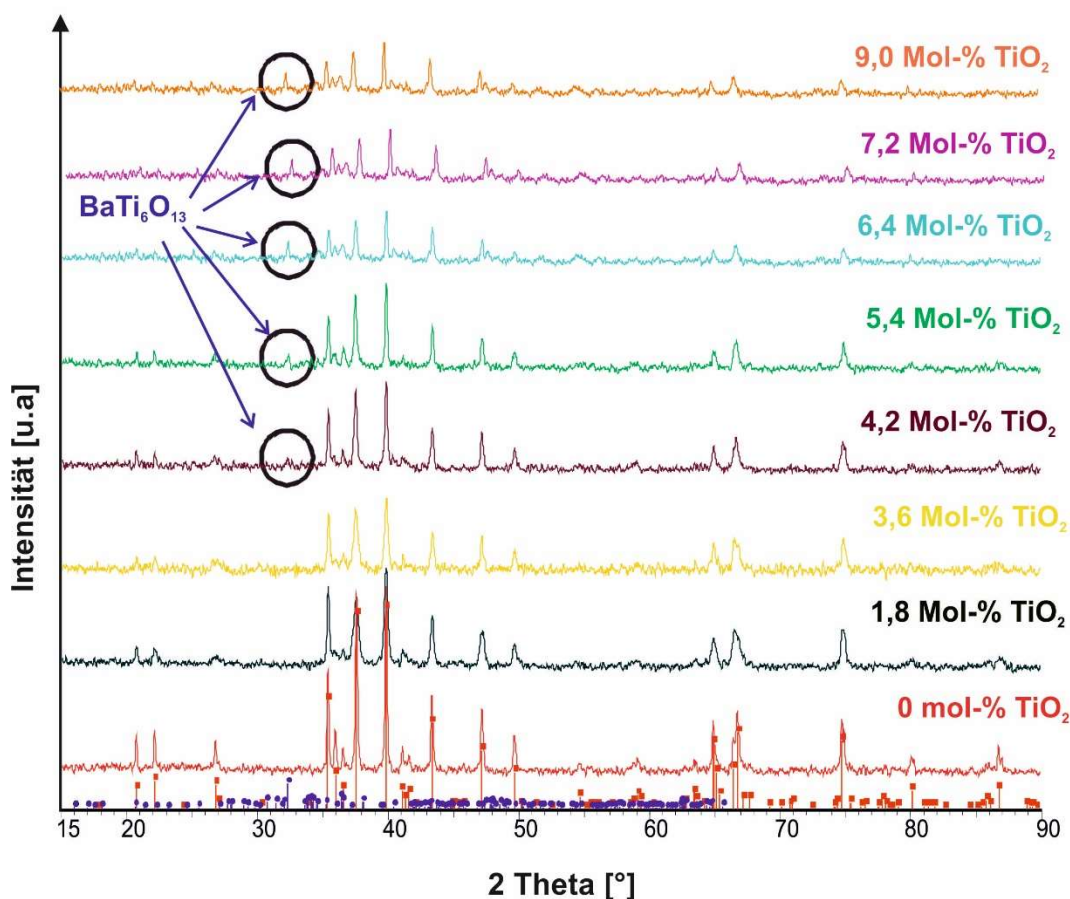


Abb. 46: Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme (CoK $\alpha$  - Strahlung,  $\lambda = 1,78897$  nm) der Pulver die bei gleichen Temperbedingen ( $>840^{\circ}\text{C} / 2\text{h} / >>$ ) hergestellt wurden. Referenzpeaks BaFe $_{12}$ O $_{19}$  (rot), BaTiO $_3$  (blau) aus JCPDS-Datei Nr. 43-0002).

Die Röntgendiffraktogramme weisen für die Pulverproben Ti0b\_01, Ti1b\_01 und Ti3b\_01 nur Bariumhexaferrit (M-Typ) als Phase aus. Die Muster entsprechen der JCPDS-Datei Nr. 43-0002 für unsubstituiertes BHF, was beweist, dass die Kristallstruktur im Wesentlichen unverändert bleibt. Allerdings gibt es einen signifikanten Unterschied in den relativen Intensitäten der Peaks. Die relativen Intensitäten der Peaks nehmen ab, wenn die Schmelzsubstitution zunimmt. Dies ist möglicherweise auf eine Verformung des Gitters und die Verringerung der Kristallgrößen zurückzuführen (siehe Abb. 48). Ausgehend von Schmelzsubstitution  $\geq 4,2$  Mol-% (Ti4b\_01, Ti5b\_01, Ti6b\_01, Ti7b\_1 und Ti9b\_01) kann ein weiterer kleiner Peak bei  $2\theta = 32,4^{\circ}$  bezogen auf BaTi $_6$ O $_{13}$  beobachtet werden. Dies zeigt die Bildung einer neuen Phase und entspricht den DSC-Analysen in Abb. 25.

Da sich Höhe und Breite der Reflexe in den Röntgendiffraktogrammen der Pulverproben deutlich verringern, ist zu erwarten, dass auch die Kristallgröße und die Morphologie der Pulver sich verringern.

Die **REM-Aufnahmen** der synthetisierten Pulver sind in Abb. 47 gezeigt. Für die manuelle Bildauswertung der REM-Aufnahmen wurden 30 Werte für die Kristalldiagonale ( $a^*$ ) und die Kristalldicke ( $d_{50}$ ) bestimmt (s. Abb. 23, zeigt die Kristallabmessung an einen Kristall).

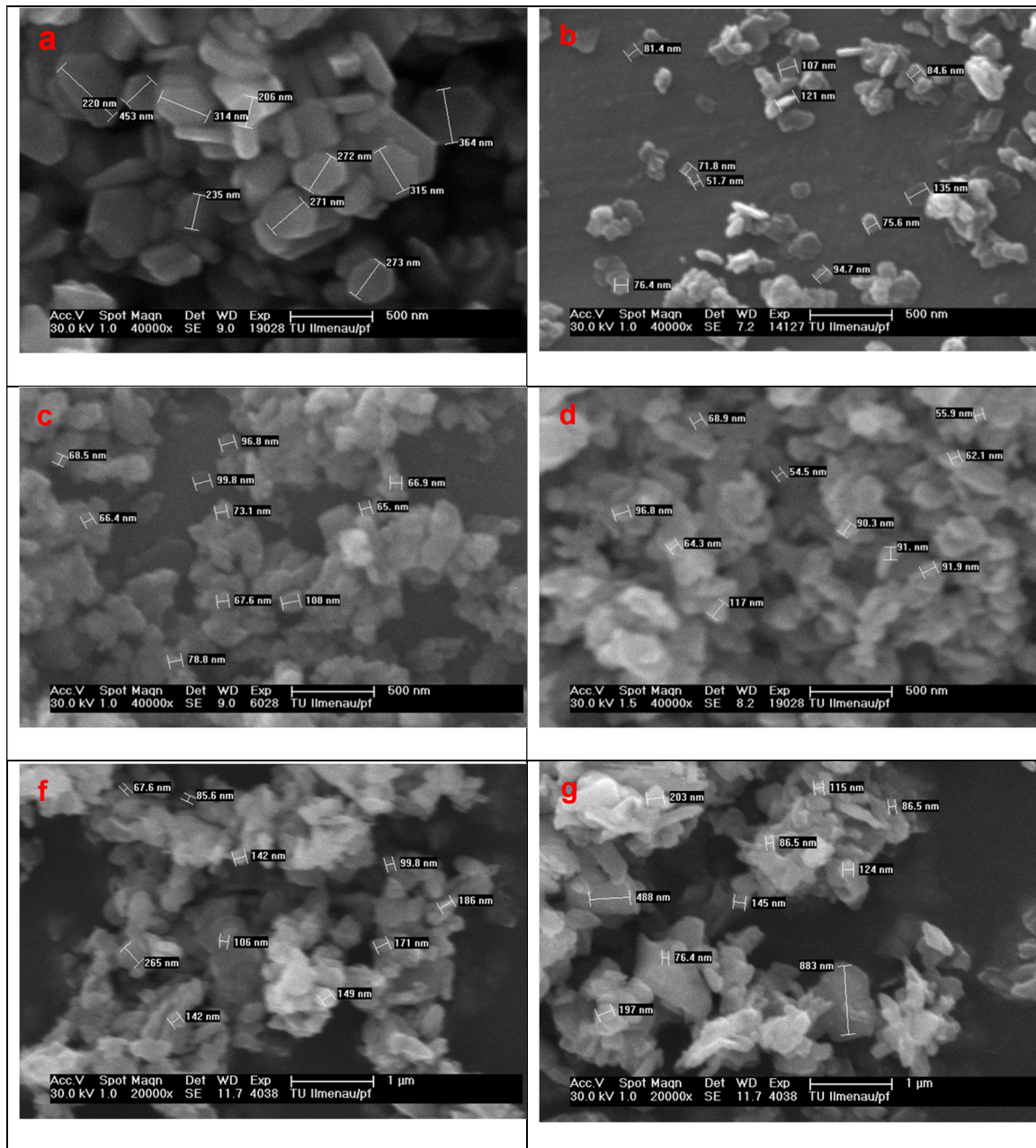


Abb. 47: REM-Aufnahme von Titan substituierten BHF-Pulvern, die bei gleichen Temperbedingungen ( $>840^{\circ}\text{C} / 2\text{h} / >$ ) hergestellt wurden. a)  $\text{Ti0b\_01}(0\text{ Mol-\%})$ , b)  $\text{Ti1b\_01}(1,8\text{ Mol-\%})$ , c)  $\text{Ti3b\_01}(3,6\text{ Mol-\%})$ , d)  $\text{Ti5b\_01}(5,4\text{ Mol-\%})$ , e)  $\text{Ti7b\_01}(7,2\text{ Mol-\%})$ , f)  $\text{Ti9b\_01}(9,0\text{ Mol-\%})$

Es ist zu bemerken, dass die Teilchen aller Proben eine plattenartige, nahezu sechseckige Form aufweisen.



Eine Variation der Schmelzsubstitution verändert die Größe der BHF-Plättchen. Dies ist verständlich, weil der Radius von  $\text{Fe}^{3+}$  (0,067 nm) größer als der von  $\text{Ti}^{4+}$  (0,061 nm) ist.

Der Einfluss der Schmelzsubstitution  $x$  auf die Kristallgröße  $a^*_{50}$  ist in Abb. 48 dargestellt.

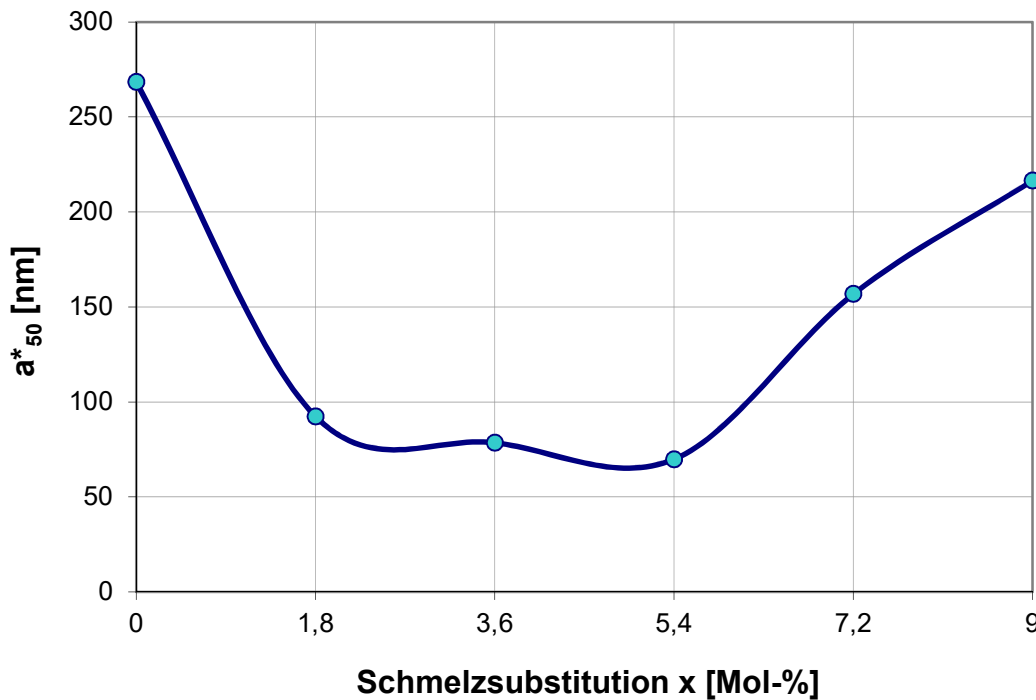


Abb. 48: Abhängigkeit von  $a^*_{50}$  für die Ti-substituierten BHF-Pulver, die bei gleichen Temperbedingungen ( $> 840^\circ\text{C}$  / 2 h /  $>>$ ) hergestellt wurden, durch Variation der Schmelzsubstitution  $x$  (Mol-%)

Die Diagonale ( $a^*_{50}$ ) der Plattchen variierten zwischen 50 und 270 nm. Die Kristallgrößen der unsubstituierten BHF-Pulver sind am größten und dann nimmt die  $a^*_{50}$  mit steigender Schmelzsubstitution ab und für die höchsten Schmelzsubstitutionen  $x \geq 5,4$  Mol-%  $\text{TiO}_2$  steigen wieder die  $a^*_{50}$ -Werte an.

Mit dem Einbau von  $\text{Ti}^{4+}$  in die BHF-Kristalle bis Schmelzsubstitution  $x < 5,4$  Mol-%  $\text{TiO}_2$  verringern sich die  $a^*_{50}$ -Werte. Bei höheren Schmelzsubstitution ( $> 5,4$  Mol-%  $\text{TiO}_2$ ) erhöht sich  $a^*_{50}$ , weil das  $\text{Ti}^{4+}$  nicht nur eingebaut wird, sondern zur weiteren Phase  $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$  führt (siehe Abb. 46).

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin den Einfluss der Ti-Substitution auf die magnetische Anisotropie zu untersuchen. Dies würde sich in einer niedrigeren Koerzitivfeldstärke  $J_H$  und einer höheren Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  widerspiegeln, wenn die  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen die  $4f_2$ -Gitterplätze in der Struktur von BHF besetzen.

Wie die in Tabelle 13 zusammengestellten magnetischen Kennwerte zeigen, hat eine kleine Substitutionsrate  $x$  von  $\text{Ti}^{4+}$  keinen ausgeprägten Effekt auf die Koerzitivfeldstärke  $J_{H_c}$ , aber hat einen großen Effekt auf die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$ . Dadurch sinkt das Verhältnis  $M_s/J_{H_c}$  bis  $x = 0,846$  auf 50% des Ausgangsverhältnisses. Größere Substitutionsraten  $x > 0,846$  haben den gewünschten Effekt auf die  $J_{H_c}$  aber die  $M_s$  sinkt weiter. Dies sollte nicht geschehen, wenn die  $\text{Ti}^{4+}$  -Ionen nur die Positionen  $4f_2$  einnehmen. Demzufolge ist davon auszugehen, dass diese Ionen andere Positionen im Gitter von BHF einnehmen. Die Besetzung der die  $\text{Ti}^{4+}$  -Ionen in BHF wird später mittels Mössbauer geprüft.

*Tabelle 13: Magnetische Eigenschaften und Dichte von Ti-substituierten BHF-Pulvern, bei gleiche Kristallisationsbedingungen ( $>>/ 840^\circ\text{C} / 2\text{h} / >>$ )*

Probe	Schmelz-substitution $x$	Substitutions-rate $x$	$M_s$ [kA/m]	$J_{H_c}$ [kA/m]	$M_s/J_{H_c}$	Dichte
Ti0b_01	0 Mol-% $\text{TiO}_2$	0	171,9	360,5	0,48	$5,424 \pm 0.062$
Ti1b_01	1,8 Mol-% $\text{TiO}_2$	0,411	72,7	295,1	0,25	$5,233 \pm 0.016$
Ti3b_01	3,6 Mol-% $\text{TiO}_2$	0,846	76,8	320,4	0,24	$5,167 \pm 0.024$
Ti4b_01	4,2 Mol-% $\text{TiO}_2$	1,174	86,5	310,2	0,28	$5,158 \pm 0.021$
Ti5b_01	5,4 Mol-% $\text{TiO}_2$	1,306	90,8	230	0,40	$5,151 \pm 0.024$
Ti6d_01	6,4 Mol-% $\text{TiO}_2$	1,542	82,6	198,3	0,42	$5,102 \pm 0.020$
Ti7b_01	7,2 Mol-% $\text{TiO}_2$	1,794	58,2	136,5	0,43	$4,999 \pm 0.020$
Ti9b_01	9,0 Mol-% $\text{TiO}_2$	2,313	48,1	89,5	0,54	$4,936 \pm 0.009$

Abb. 49 zeigt die Abhängigkeit von  $J_{H_c}$ ,  $M_s$  und  $M_s/J_{H_c}$  von der Schmelzsubstitution  $x$  bei gleichen Temperierungsbedingungen.

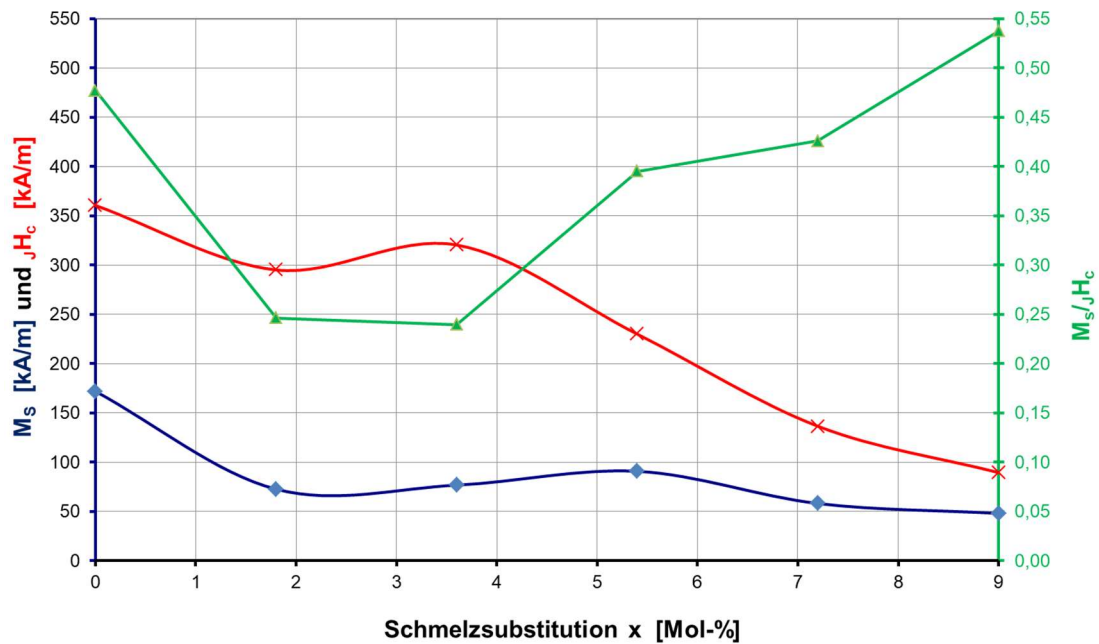


Abb. 49: Abhängigkeiten der Koerzitivfeldstärke  $H_c$  und Sättigungsmagnetisierung  $M_s$  von Ti substituierten BHF-Pulver von der Schmelzsubstitution  $x$  bei gleichen Temperbedingungen ( $>>/ 840^\circ\text{C} / 2\text{h} / >>$ )

Die Änderung der statischen magnetischen Eigenschaften der synthetisierten Pulver mit zunehmender Schmelzsubstitution  $x$  ist nicht linear. Die Tendenz zeigt jedoch, dass das ursprüngliche hartmagnetische Verhalten von BHF-Pulvern durch die Ti-Substitution weichmagnetisch wird.

Das Verhalten der magnetischen Eigenschaften bei Ti-Substitution ist nicht mit anderen Substitutionen von BHF-Pulvern, z.B.  $\text{Co}^{2+} / \text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mn}^{2+} / \text{Ti}^{4+}$  [15] vergleichbar.

Zur quantitativen **Charakterisierung der Mikrowellenabsorption** werden die Erwärmungskurven  $\Delta T(t)$  der Pulver in einem speziell vorbereiteten Mikrowellenofen [22] bei 2,45 GHz mit einem IR-Sensor bestimmt (siehe Abb. 50).

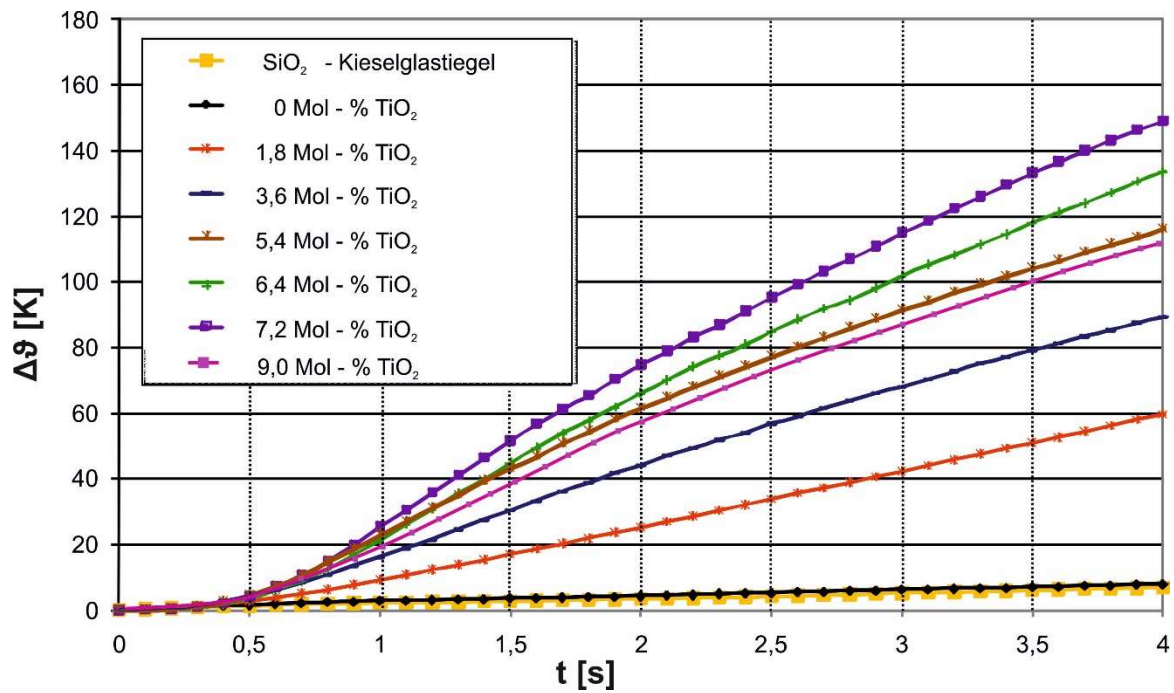


Abb. 50: Erwärmung  $\Delta\theta$  des nicht substituierten und der Ti-substituierten BHF-Pulver bei gleichen Temperbedingungen ( $\gg/ 840^\circ\text{C} / 2\text{h} / \gg$ ) in dem Mikrowellenofen bei 2,45 GHz

Wie in der Abb. 50 dargestellt ist, weist die Erwärmungskurve der Probe Ti7b\_01 die höchsten Temperaturwerte auf. Dieses Pulver absorbiert die größte Leistung aus dem Mikrowellenfeld. Im Gegensatz dazu ist die Temperaturerhöhung des Quarztiegels und auch das Pulver Ti0b\_01 vernachlässigbar klein. Beide absorbieren nahezu keine Mikrowellenleistung.

Die Abb. 51 zeigt die Beziehung zwischen den verschiedenen Schmelzsubstitution ( $x = 1,8, 3,6, 4,2, 5,4, 6,4, 7,2$  und  $9,0$  Mol-%  $\text{TiO}_2$ ) und der berechneten Aufheizgeschwindigkeit  $\Delta T/\Delta t$  im Bereich von 1 bis 2 s. In dieses Zeitintervall weisen die Erwärmungskurven  $\Delta T(t)$  einen nahezu Linearen Verlauf auf.

Das Diagramm in Abb. 51 bestätigt, dass das Pulver Ti7b\_1 die beste Absorptionskapazität aufweist und die Abhängigkeit von der Ti-Substitution nichtlinear ist, was aus der Substitutionsabhängigen Gitterplatzbelegung und der Phasenneubildung ab Schmelzsubstitution  $x \geq 4,2$  Mol-% resultiert.

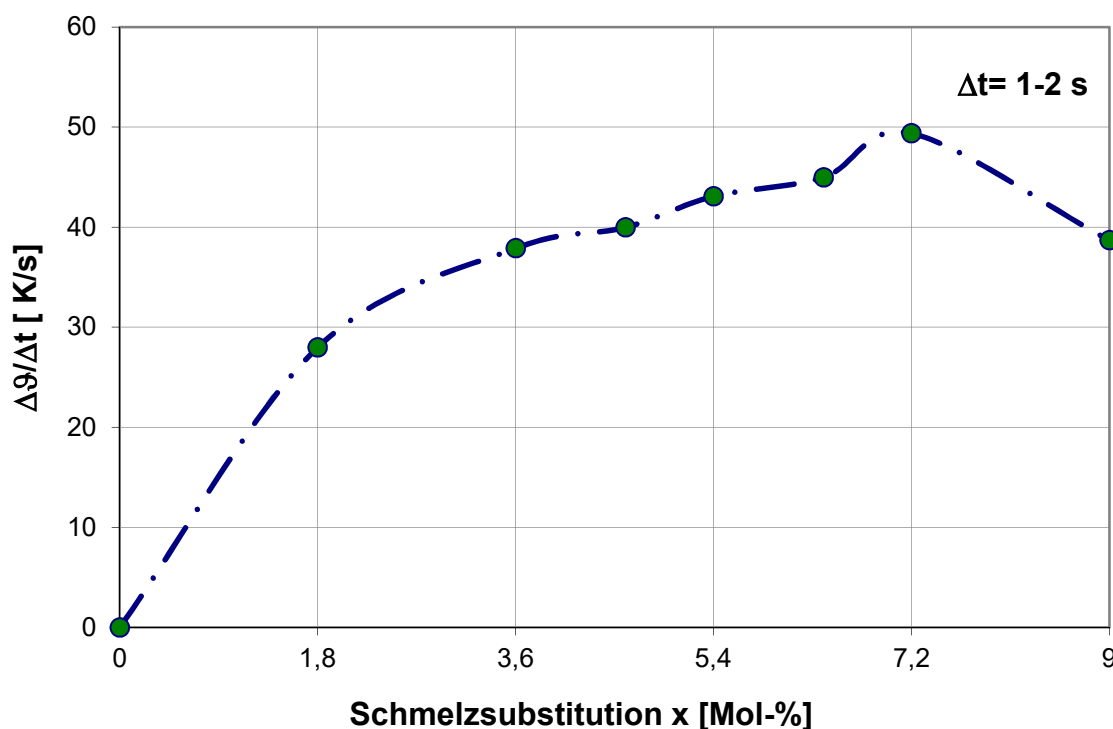


Abb. 51: Aufheizgeschwindigkeit  $\Delta\theta / \Delta t$  in Abhängigkeit von der Schmelzsubstitution  $x$  für mit gleichen Synthesebedingungen ( $>> 840^\circ\text{C} / 2\text{h} / >>$ ) hergestellte BHF-Pulver

Außerdem wurden die komplexen Permittivitäten und Permeabilitäten der Pulver mittels des Transmission-Reflexion-Messverfahrens in Abhängigkeit der Frequenz von 1 bis 18 GHz ermittelt. Diese elektromagnetischen Parameter erlauben die Eignung der Ferrite für EMV-Anwendungen zu bewerten und untereinander zu vergleichen. (Siehe Anhang 17).

In Abb. 52a und b sind die komplexe relative Permeabilität und in Abb. 52c und d sind die komplexe relative Permittivität der Ti substituierten Proben in Abhängigkeit von der Frequenz dargestellt.

Die Ergebnisse waren nicht wie erwartet, insbesondere für die relative Permeabilität. Der Einfluss der Substitution auf die relative Permeabilität ist weniger stark ausgeprägt.

Mit steigender Substitution ist eine deutliche Zunahme der relativen Permittivität sowohl des Realteils als auch des Imaginärteils der Permittivität zu verzeichnen. Dies zeigt deutlich den Polarisierungseffekt durch die dielektrischen Phase  $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$ .

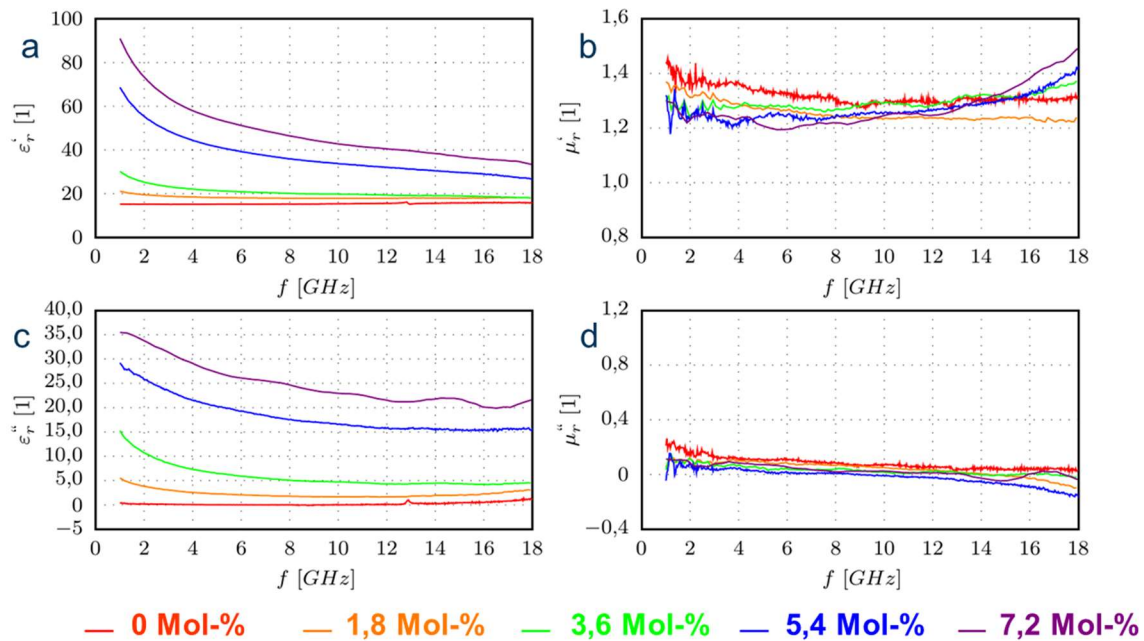


Abb. 52: Relative komplexe Permittivität und Permeabilität des unsubstituierten und der Ti-substituierten BHF-Pulver bei gleichen Temperbedingungen ( $>840^\circ\text{C} / 2\text{h} / >>$ ) in Abhängigkeit der Frequenz von 1 bis 18 GHz

Die **Mössbauer-Messungen** zur Bestimmung der Gitterplatzbelegung wurden bei Raumtemperatur mit einem  $^{57}\text{Co}$  in einer Rh-Matrixquelle durchgeführt, die mit einer konstanten Beschleunigung angetrieben wurde. Die Kalibrierung erfolgte mit dem Spektrum von  $\alpha\text{-Fe}$ . Das Mössbauer-Spektrum von BHF unterhalb der Curie-Temperatur entsteht aus der Überlagerung von fünf magnetisch geteilten Subspektren, die mit den fünf verschiedenen Gitterplätzen  $4f_2$ ,  $2a$ ,  $4f_1$ ,  $12k$  und  $2b$  der hexagonalen Kristallstruktur assoziiert sind [123] s. auch Abschnitt 3.1.1.

Die  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen auf den Gitterplätzen tragen in Abhängigkeit von ihren magnetischen Wechselwirkungen über die  $\text{O}^{2-}$ -Ionen und ihren Bindungsabständen Fe-O [123] unterschiedlich zu den magnetischen Eigenschaften bei. Wenn  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen einige  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen substituieren, ändert sich das magnetokristalline Anisotropiefeld, weil die  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen kein magnetisches Moment aufweisen und sich auch die Bindungsabstände Ti-O verändern.

Für die Messungen wurden nur Proben mit der ferrimagnetischen Phase und keine Proben mit der zweiten nicht ferrimagnetischen Phase ( $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$ ) genommen, um Ungenauigkeiten im Messfit zu verhindern.

Die Mössbauer-Spektren der unsubstituierten und Ti-substituierten BHF-Proben mit Schmelzsubstitution  $x = 3,6$  Mol-%  $\text{TiO}_2$ , die bei  $840^\circ\text{C}$  getempert und mit Schmelzsubstitution  $x = 5,4$  Mol-%  $\text{TiO}_2$ , die bei  $800^\circ\text{C}$  getempert (in Abschnitt 5.3 diskutiert) wurden, sind in Abb. 53 dargestellt. Sie zeigen eine deutliche Linienverbreiterung aufgrund der magnetischen Wechselwirkungen, die durch die  $\text{Ti}^{4+}$  Substitution verursacht werden. Weiterhin zeigen die Spektren der Ti-substituierten BHF-Proben Dubletts (siehe Abb. 53), da eine äquivalente Menge der  $\text{Fe}^{3+}$  -Ionen in  $\text{Fe}^{2+}$  -Ionen umgewandelt wird, um die elektrische Neutralität aufrechtzuerhalten (vgl. Tabelle 14).

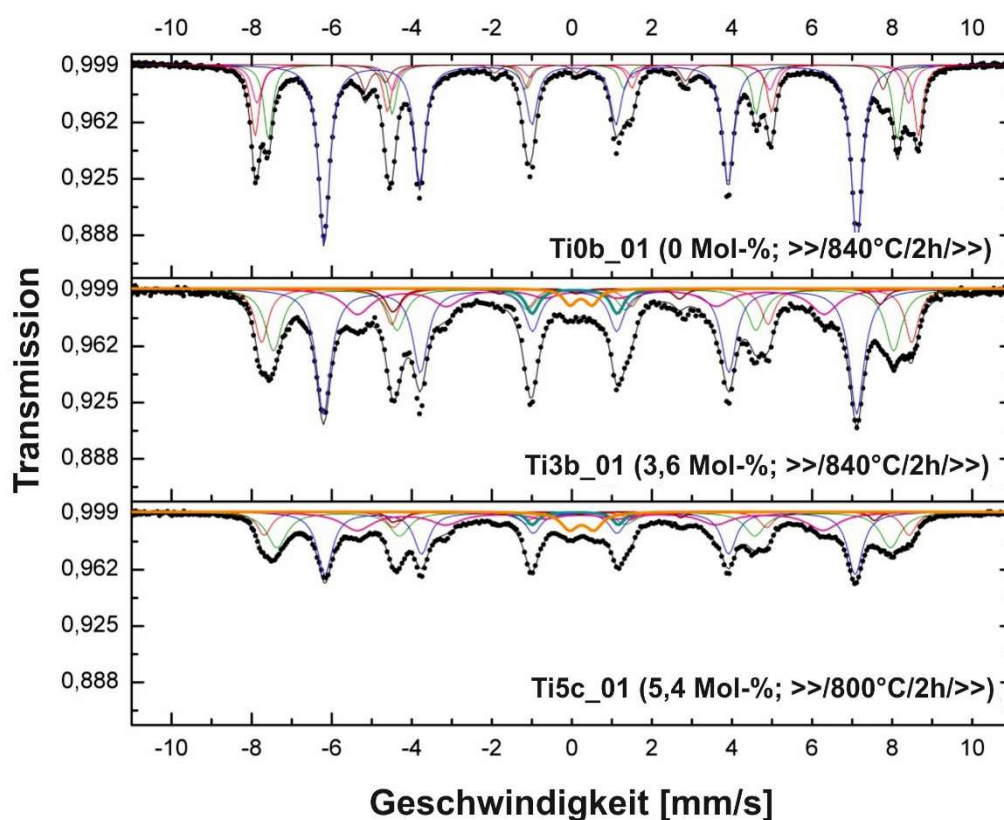


Abb. 53: Bei Raumtemperatur gemessene Mössbauerspektren des unsubstituierten und der Ti-substituierten BHF-Pulver

Die Ergebnisse des Hyperfeinfeldes  $B_{\text{hf}}$  sind in Abb. 54 dargestellt.  $B_{\text{hf}}$  der  $\text{Fe}^{3+}$  -Ionen auf dem  $4f_2$ -Gitterplatz für das unsubstituierte BHF ist maximal und auf dem  $2b$ -Gitterplatz ist minimal. Darüber hinaus ändert sich mit der  $\text{Ti}^{4+}$  Substitutionsrate das Hyperfeinfeld aller Gitterplätze mit Ausnahme  $12k$ , die nahezu konstant bleibt. Die beobachteten Abnahmen der Hyperfeinfelder werden durch die Veränderungen der Austauschwechselwirkungen aufgrund der Substitution von  $\text{Fe}^{3+}$  - durch die  $\text{Ti}^{4+}$  -Ionen verursacht.  $\text{Ti}^{4+}$  -Ionen sind diamagnetisch. Die Ti-Substitution wirkt sich hauptsächlich auf den Gitterplatz  $2a$  aus, hier fällt das Hyperfeinfeld von  $50,5\text{ T}$  auf  $36,0\text{ T}$  ab. Siehe Anhang 16.

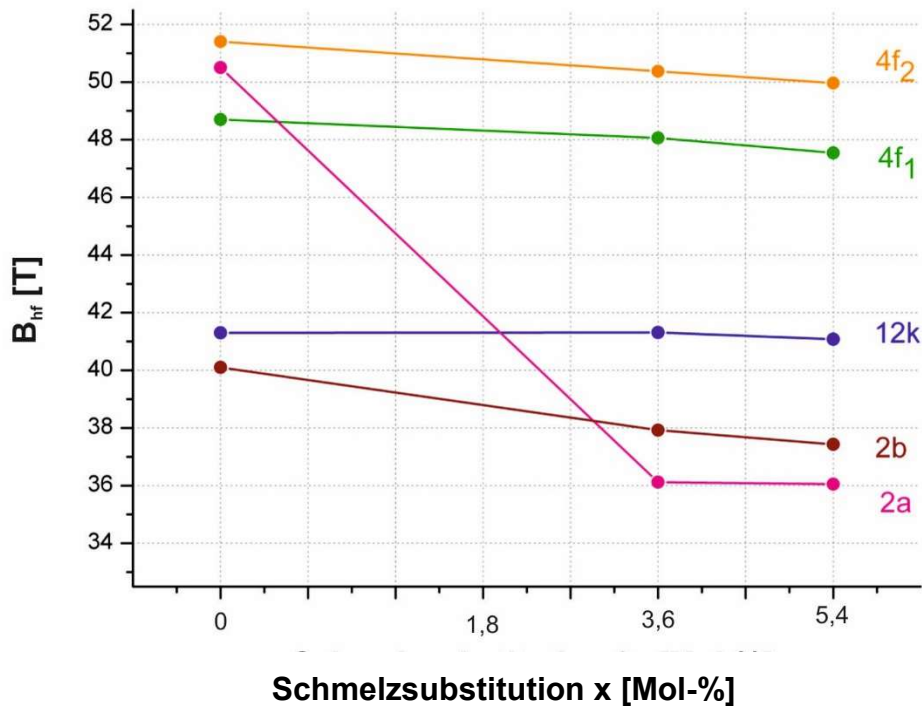


Abb. 54: Hyperfeinfeld  $B_{hf}$  der fünf Gitterplätze von nicht substituierten und der Ti-substituierten BHF-Pulvern Abhängigkeit der Schmelzsubstitution  $x$

## 5.2.2 Chemische Eigenschaften der Pulver

Die chemische Analyse der aus der Glasmatrix separierten Pulver mittels ICP-OES (s. Abschnitt 4.2.2.3) zeigt, dass die Ti-Ionen während der Kristallisation in die Ferritphase gelangen. Aus den Mengen der Rohstoffe berechneten wir das theoretische Substitutionsverhältnis in der Potenz ("x" in der BHF-Formel) und aus den ICP-Ergebnissen werden diese Werte auch erhalten.

Die Mittelwerte inklusive deren Standardabweichungen und die relativen Abweichungen von den theoretischen Werten über die Pulver befinden sich in Anhang 13.

Die gestrichelte Linie in Abb. 55 zeigt das erwartete theoretische Verhalten berechnet aus der Gemengezusammensetzung, und die rote Linie das reale Verhalten.



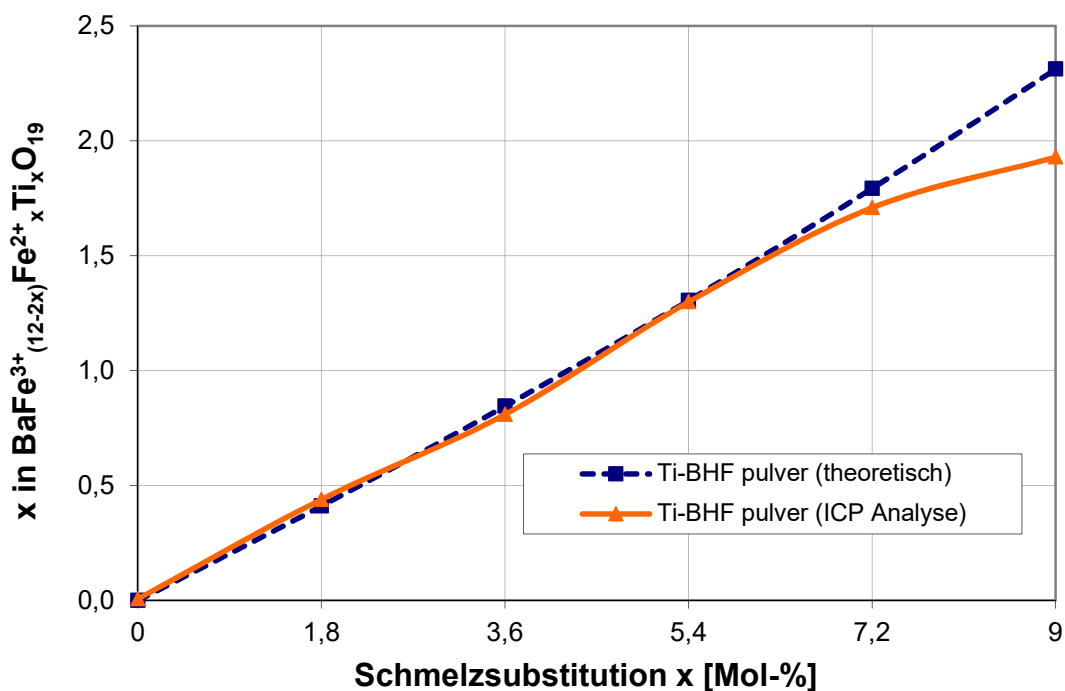


Abb. 55: Kationensubstitutionen im BHF-Pulver in Abhängigkeit von der Schmelzsubstitution  $x$  bei gleichen Temperbedingungen ( $>>/ 840^\circ\text{C} / 2\text{h} / >>$ )

Bis Schmelzsubstitutionen  $< 4,2$  Mol-% liegen die realisierten Substitutionsraten um die theoretisch erwartete Gerade. Wenn jedoch die Schmelzsubstitution weiter erhöht, geht die Linearität verloren, weil die neue Phase  $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$  gebildet wird.

Die Ti-Substitution muss im engen Zusammenhang mit den  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteilen in den Flakes und Pulver stehen.

Tabelle 14 zeigt einen Vergleich der Gesamtmassen von  $\text{Fe}^{2+}$  und der  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ -Verhältnisse in Flakes und Pulvern.

Der Gehalt an  $\text{Fe}^{2+}$  in den Flakes ist für Schmelzsubstitutionen  $< 4,2$  Mol-%  $\text{TiO}_2$  fast konstant vergleichbar mit unsubstituierten Flakes. Bei größeren Ti-Substitutionen verschiebt sich das Gleichgewicht jedoch immer mehr zu  $\text{Fe}^{3+}$ .

Der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt in den bei gleicher Temperatur synthetisierten Pulvern wird, wie erwartet deutlich reduziert, da während der Temperung ein Teil von  $\text{Fe}^{2+}$  in den Flakes zu  $\text{Fe}^{3+}$  in den Pulvern oxidiert wird. Es ist jedoch erkennbar, dass für Schmelzsubstitutionen  $\geq 4,2$  Mol-%  $\text{TiO}_2$  der  $\text{Fe}^{2+}$  Anteil in den Pulver wieder ansteigt, was mit den in Tabelle 11 gezeigten Ergebnissen von TG vergleichbar ist.

*Tabelle 14: Vergleich der Gesamtmasse von  $\text{Fe}^{2+}$  zwischen Flakes und Pulvern bei unterschiedlichen Schmelzsubstitutionen aber gleichen Temperbedingungen ( $>840^\circ\text{C}$  / 2h /  $>>$ )*

Probe		Schmelz-substitution x	$\text{Fe}^{2+}$ [wt-%]		Fe (ICP) [wt-%]	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ [%]
			Mittelwert	Standard-abweichung		
Flake	Ti0_01	0 Mol-% $\text{TiO}_2$	0,987	0,021	31,05	3,18
Pulver	Ti0b_01		<b>0,066</b>	<b>0,012</b>	<b>66,98</b>	<b>0,098</b>
Flake	Ti1_01	1,8 Mol-% $\text{TiO}_2$	1,014	0,092	29,65	3,41
Pulver	Ti1b_01		<b>0,190</b>	<b>0,010</b>	<b>63,33</b>	<b>0,30</b>
Flake	Ti3_01	3,6 Mol-% $\text{TiO}_2$	1,003	0,049	27,70	3,62
Pulver	Ti3b_01		<b>0,184</b>	<b>0,006</b>	<b>55,42</b>	<b>0,33</b>
Flake	Ti4_01	4,2 Mol-% $\text{TiO}_2$	0,916	0,045	28,98	3,16
Pulver	Ti4b_01		<b>0,278</b>	<b>0,011</b>	<b>53,81</b>	<b>0,52</b>
Flake	Ti5_01	5,4 Mol-% $\text{TiO}_2$	0,763	0,025	21,25	3,59
Pulver	Ti5b_01		<b>0,376</b>	<b>0,023</b>	<b>52,67</b>	<b>0,71</b>
Flake	Ti6_01	6,4 Mol-% $\text{TiO}_2$	0,735	0,038	19,14	3,84
Pulver	Ti6b_01		<b>0,438</b>	<b>0,009</b>	<b>49,56</b>	<b>0,88</b>
Flake	Ti7_01	7,2 Mol-% $\text{TiO}_2$	0,710	0,010	17,58	4,03
Pulver	Ti7b_01		<b>0,570</b>	<b>0,010</b>	<b>47,17</b>	<b>1,20</b>
Flake	Ti9_01	9,0 Mol-% $\text{TiO}_2$	0,373	0,029	17,08	2,18
Pulver	Ti9b_01		<b>0,283</b>	<b>0,006</b>	<b>39,75</b>	<b>0,71</b>

Die TG-Messungen zeigten keine wesentlichen Masseänderungen mehr. Das heißt, dass die Autooxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  trotz steigender Schmelzsubstitution nicht steigt.

Aus der Erhöhung der Gesamtmasse von  $\text{Fe}^{2+}$  in den Pulvern für Schmelzsubstitutionen und der gemessenen Substitutionsrate ist ableitbar, dass die Valenz der Titanionen stabil ist und +4 die elektrische Neutralität der substituierten BHF-Pulver gewährleistet.

### 5.2.3 Fazit

Die Ergebnisse zeigen, dass Titan als  $\text{Ti}^{4+}$  in die BHF-Kristalle während der Kristallisation eingebaut wird.

Die Ti-Substitution verändert die magnetokristalline Anisotropie des Bariumhexaferrites. Dieser Effekt wurde durch Messung der statischen magnetischen Eigenschaften ( $J_H$  und  $M_s$ ) an den synthetisierten Pulvern mit einem Probenvibrationsmagnetometer nachgewiesen. Mittels Röntgendiffraktometrie wurde ermittelt, dass sich bei hohen

Schmelzsubstitutionen ( $x \geq 4,2$  Mol-%  $\text{TiO}_2$ ) neben der ferrimagnetischen auch eine dielektrische Phase  $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$  ausbildet.

Die komplexen Permittivitäten und Permeabilitäten der Pulver in Abhängigkeit der Frequenz bis 18 GHz erlauben die Eignung der Ferrite für EMV-Anwendungen zu bewerten und untereinander zu vergleichen. Die erzielten elektromagnetischen Parameter der Pulver ermöglichen Applikationen als Beschichtungen, als Komposite für EMV-Anwendungen zur Reduzierungen von Strahlenbelastungen oder auch als Einzelpartikel für medizinische Anwendungen.

Um die Zusammenhänge zur Veränderung der elektromagnetischen Funktionalität der Pulver und den statischen magnetischen Kennwerten  $JH_c$  und  $M_s$  umfassender zu analysieren, wurden an ausgewählten Pulvern Mössbaueruntersuchungen zur Bestimmung der Gitterplatzbelegungen der Kationen im Bariumhexaferrit durchgeführt. Demnach belegen die  $\text{Ti}^{4+}$ -ionen zuerst vorrangig die 2a (oktaedrische Koordination) und 2b (trigonal - bipyramidale Koordination) Gitterplätze und dann abhängig vom Substitutionsgrad die 4f<sub>1</sub> (tetraedrische Koordination) und 4f<sub>2</sub> (oktaedrische Koordination) Gitterplätze. Die Gitterplatzbelegung bestimmt die quantenmechanischen Austauschwechselwirkungen über die Sauerstoffionen (Superaustausch) und damit die elektromagnetischen Eigenschaften der Pulver.

## **5.3 Einfluss der Temperbedigungen auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Pulver**

### **5.3.1 Physikalische Eigenschaften der Pulver**

Abb. 56 zeigt die Kurven für die Proben mit  $x = 5,4$  Mol-%  $\text{TiO}_2$  und  $x = 7,2$  Mol-%  $\text{TiO}_2$  bei verschiedenen Tempertemperaturen. Ein ähnliches Verhalten wird in den Kurven Ti5b\_01 und Ti5c\_01 beobachtet. Für die Ti5d\_01 Probe ist die Absorption jedoch sehr gering. Von Proben mit der Schmelzsubstitution  $x = 7,2$  Mol-%  $\text{TiO}_2$  hat das Ti7b\_01 die besten Mikrowellenabsorptionseigenschaften, aber die Proben Ti7e\_01 und Ti7f\_01 haben niedrige Mikrowellenabsorptionswerte.

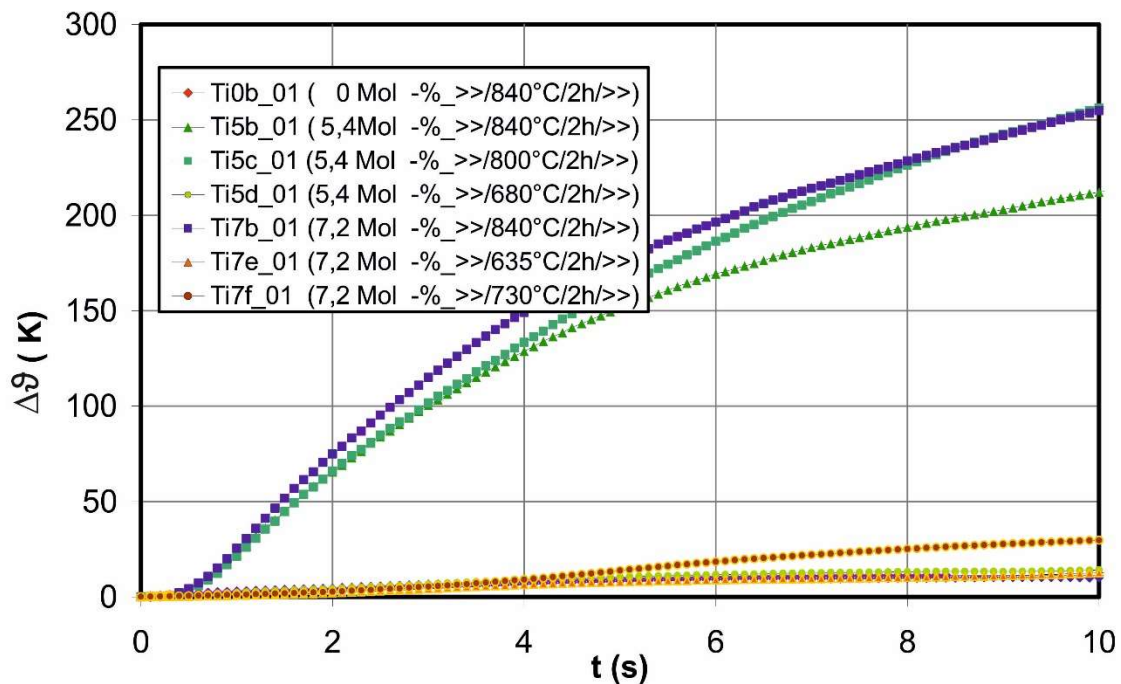


Abb. 56: Erwärmung  $\Delta\theta$  des nichtsubstituierten und der Ti-substituierten BHF-Pulver bei unterschiedlichen Tempertemperaturen in dem Mikrowellenofen bei 2,45 GHz

Die Mikrowellenerwärmung hat eine enge Beziehung zu den statischen magnetischen Eigenschaften. Daher werden die Hysteresekurven jeder Probe analysiert und aus diesen  $J_H$  und  $M_S$  bestimmt.

Abb. 57 zeigt die Änderung der statischen magnetischen Eigenschaften bei Veränderung der Tempertemperatur bei der Schmelzsubstitution von  $x = 5,4$  Mol-%  $\text{TiO}_2$ . Im Falle von Ti5b\_01 und Ti5c\_01 sind die statischen magnetischen Eigenschaften etwa identisch, aber für Ti5d\_01 wird eine rapide Abnahme der  $J_H$ - und  $M_S$ -Werte beobachtet. Ti5d\_01 zeigt zwar noch ferromagnetisches Verhalten. Es ist aber sehr gering. Das erklärt die geringe Erwärmung im Mikrowellenherd (s. Abb. 56). Die Hysteresekurven für die Ti7-Proben mit der höchsten Schmelzsubstitution sind in Abb. 58 dargestellt. Die Wirkung der Tempertemperatur ist auch in diesem Fall offensichtlich.  $J_H$  und  $M_S$  werden stark von der Tempertemperatur beeinflusst. Beide magnetischen Kennwerte nehmen ab. Ti7e\_01 und Ti7f\_01 besitzen ein sehr geringes ferrimagnetisches Verhalten. Dieser Effekt stimmt auch mit der sehr niedrigen Mikrowellenabsorption überein, die aus den jeweiligen Erwärmungskurven  $\Delta\theta(t)$  der Abb. 56 ersichtlich wird.

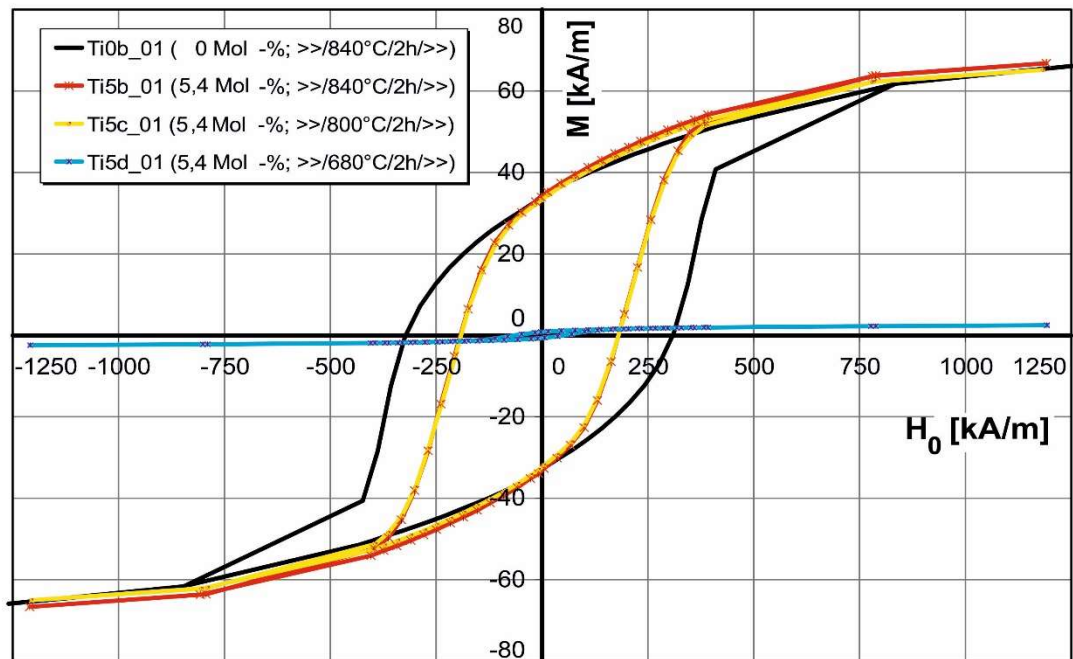


Abb. 57: Statische magnetische Hysteresekurven des unsubstituierten und der Ti-substituierten BHF-Pulver Ti5b,c,d hergestellt mit 5,4 Mol-%  $\text{TiO}_2$  Schmelzsubstitution bei unterschiedlichen Tempertemperaturen

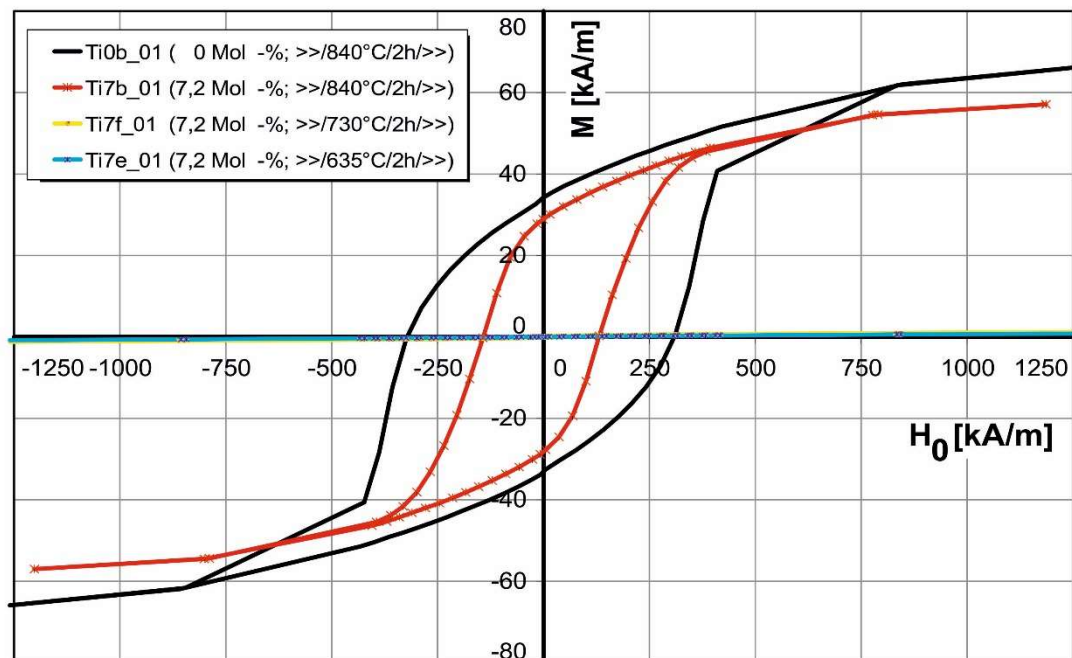


Abb. 58: Statische magnetische Hysteresekurven des unsubstituierten und der Ti-substituierten BHF-Pulver Ti7b,f,e hergestellt mit 7,2 Mol-%  $\text{TiO}_2$  Schmelzsubstitution bei unterschiedlichen Tempertemperaturen

In Abb. 59 ist die Röntgendiffraktogramme für die Ti-substituierten BHF Pulver Ti5b,c,d, mit unterschiedlichen Tempertemperaturen dargestellt. Bei niedrigen Tempertemperaturen von 800° C und 680° C gibt es keine zusätzlichen Phasen. Unter diesen Temperbedingungen bildet sich nur BHF als einzige Phase. Für Ti5d\_01 ist die Tempertemperatur viel niedriger als die vorherigen und daher ist die BHF-Phasenbildung noch unzureichend. Im Diffraktogramm ist die ferrimagnetische Phase  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  nicht eindeutig erkennbar. Als mögliche Phasen entstehen Bariumtitanoxide und / oder andere Barium-Eisenoxide.

Die andere Schmelzsubstitution mit 7,2 Mol-%  $\text{TiO}_2$  in Abb. 60 zeigt ein ähnliches Verhalten. Die Kristallisation bei 635 ° C und 730 ° C zeigt keine deutliche Bildung der BHF-Phase. Trotzdem zeigen die DSC-Analysen (Abb. 25), dass sich bei diesen Tempertemperaturen neben der Bildung von  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  die Keimbildung sowie das Kristallwachstum von BHF entwickeln.

Aus Halos im Bereich 37° bis 47° entwickelt sich BHF. Dafür muss aber die Tempertemperatur  $\gg 730^\circ$  betragen.

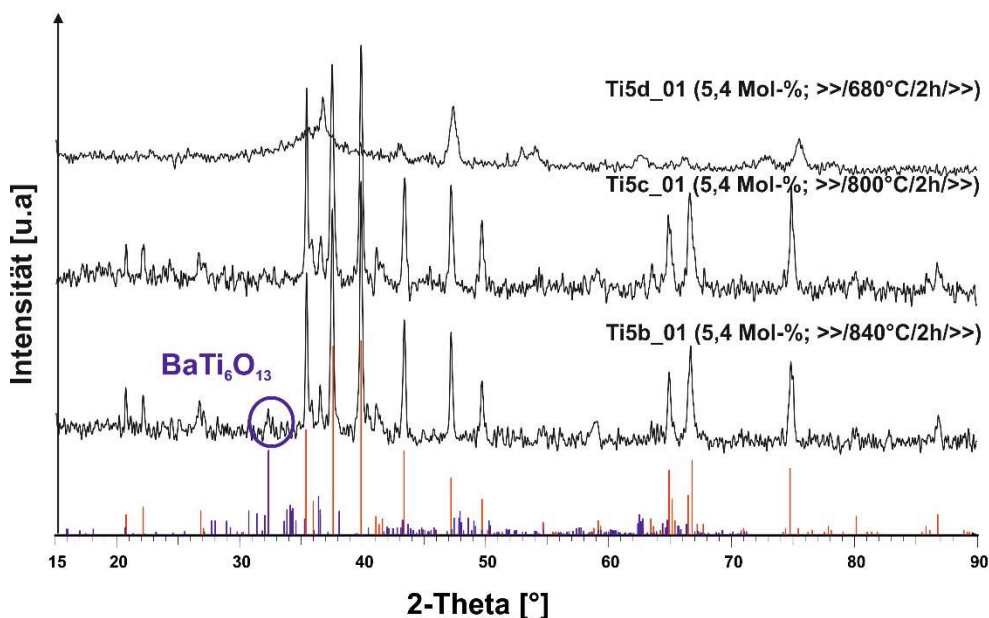


Abb. 59: Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme der Ti-substituierten BHF Pulver Ti5b,c,d, hergestellt mit 5,4 Mol-%  $\text{TiO}_2$  Schmelzsubstitution bei verschiedenen Tempertemperatur

Muster: - rot: Bariumhexaferrit -  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , - blau: Bariumtitanat -  $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$

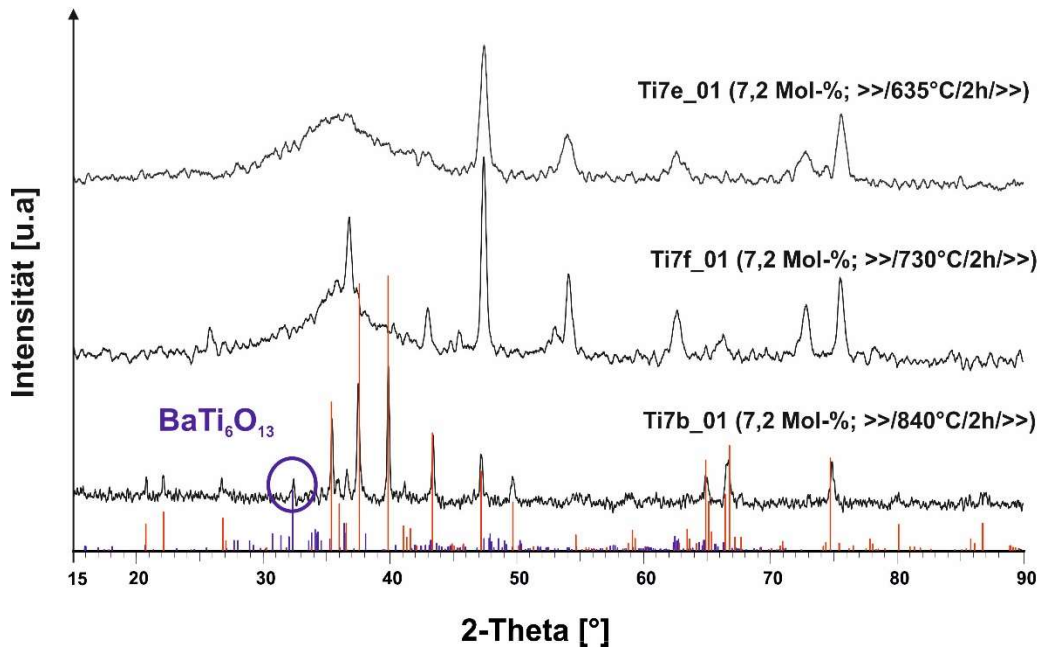


Abb. 60: Gegenüberstellung der Röntgendiffraktogramme der Ti-substituierten BHF Pulver Ti7b,e,f, hergestellt mit 7.2 Mol-%  $\text{TiO}_2$  Schmelzsubstitution bei unterschiedlichen Tempertemperaturen

Muster: - rot: Bariumhexaferrit -  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , - blau: Bariumtitanat -  $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$

Zur Verhinderung der Entstehung von  $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$  sind Tempertemperaturen  $< 840^\circ\text{C}$  und größere als  $635^\circ\text{C}$  erforderlich. Damit verbunden ist aber eine unzureichende Bildung des Bariumhexaferrites.

### 5.3.2 Chemische Eigenschaften der Pulver

Tabelle 15 zeigt einen Vergleich der  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteile für Ti5 (5,4 Mol-%  $\text{TiO}_2$ ) und Ti7. (7,2 Mol-%  $\text{TiO}_2$ ) in den Flakes und Pulvern bei den verschiedenen Tempertemperaturen.

Die unsubstituierten Flakes zeigen wie bereits aus Abschnitt 5.1.2 einen hohen  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteil, der mit zunehmender Schmelzsubstitution um ca. - 25% abnimmt.

Bei der Temperung der Flakes wird an allen Pulver beobachtet, dass der  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteil aufgrund der Oxidation eines Teils von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  stark abnimmt (ca. von -58% (substituiertes BHF) bis zu -93% (unsubstituiertes BHF))  $\text{Fe}^{3+}$ . Bei höheren Tempertemperaturen steigt jedoch der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt wieder an.

*Tabelle 15: Vergleich der  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteile in Flakes und Pulver bei den verschiedenen Tempertemperaturen für Ti5 (5,4 Mol-%  $\text{TiO}_2$ ) und Ti7. (7,2 Mol-%  $\text{TiO}_2$ )*

Probe	Schmelz-substitution x	$\text{Fe}^{2+}$ [wt-%] Cerimetrie		Fe (ICP) [wt-%]	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ [%]
		Mittelwert	Standard-abweichung		
Flake Ti0_01	0 Mol-% $\text{TiO}_2$	0,987	0,021	31,05	3,18
<b>Pulver Ti0b_01 (&gt;&gt;/840°C/2h/&gt;&gt;)</b>		<b>0,066</b>	<b>0,012</b>	<b>66,98</b>	<b>0,098</b>
Flake Ti5_01	5,4 Mol-% $\text{TiO}_2$	0,763	0,025	21,21	3,59
<b>Pulver Ti5d_01 (&gt;&gt;/680°C/2h/&gt;&gt;)</b>		<b>0,163</b>	<b>0,023</b>	<b>48,75</b>	<b>0,33</b>
<b>Pulver Ti5c_01 (&gt;&gt;/800°C/2h/&gt;&gt;)</b>		<b>0,443</b>	<b>0,029</b>	<b>54,92</b>	<b>0,81</b>
<b>Pulver Ti5b_01 (&gt;&gt;/840°C/2h/&gt;&gt;)</b>		<b>0,376</b>	<b>0,015</b>	<b>52,67</b>	<b>0,71</b>
Flake Ti7_01	7,2 Mol-% $\text{TiO}_2$	0,710	0,010	17,58	4,03
<b>Pulver Ti7e_01 (&gt;&gt;/635°C/2h/&gt;&gt;)</b>		<b>0,299</b>	<b>0,010</b>	<b>49,75</b>	<b>0,60</b>
<b>Pulver Ti7f_01 (&gt;&gt;/730°C/2h/&gt;&gt;)</b>		<b>0,312</b>	<b>0,008</b>	<b>46,42</b>	<b>0,67</b>
<b>Pulver Ti7b_01 (&gt;&gt;/840°C/2h/&gt;&gt;)</b>		<b>0,570</b>	<b>0,006</b>	<b>47,17</b>	<b>1,20</b>

Die Zunahme des  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalts in beiden Proben mit Erhöhung der Tempertemperatur bedeutet, dass weitere  $\text{Fe}^{3+}$  -Ionen durch  $\text{Ti}^{4+}$  -Ionen im BHF-Gitter substituiert wurden. Daher, wenn die  $\text{Ti}^{4+}$  -Anteile zunehmen, erhöhen sich auch die  $\text{Fe}^{2+}$  -Anteile, um die elektrische Neutralität in dem Ti-dotierten BHF aufrechtzuerhalten. Daraus kann eine Beziehung zwischen dem Gehalt an  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  und der Mikrowellenabsorption abgeleitet werden. Wie gezeigt wurde, bewirkt die Substitution von  $\text{Ti}^{4+}$  im Ferrit eine wesentliche Verbesserung der Mikrowellenabsorption.

Der geringe  $\text{Fe}^{2+}$  -Gehalt bei niedriger Tempertemperatur bedeutet geringe Mengen an  $\text{Ti}^{4+}$  im BHF und damit niedrige Mikrowellenabsorptionen. Die verbleibenden  $\text{Ti}^{4+}$  -Ionen verteilen sich in den anderen gebildeten Phasen, was durch röntgenografische Analysen nachgewiesen wurde (siehe Abb. 59 und Abb. 60). In diesen Phasen, die bei niedrigen Temperaturen gebildet werden, werden die jeweiligen Valenzen von Fe und Ti bei 3+ und 4+ etabliert.

### **Modifizierung des $\text{Fe}^{2+}$ -Anteils im Pulver**

Ein weiterer Aufgabenschwerpunkt lag in der Modifizierung der Ti-substituierten BHF-Pulver hinsichtlich ihres  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteils. Da bereits ein  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteil in der Schmelze vorliegt und in den Flakes eingefroren wird, besteht eine Möglichkeit, den  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteil im Ti-



substituierten BHF zu erhöhen, darin, dass die Flakes unter sauerstoffarmer Atmosphäre kristallisiert werden. Für diese Versuche wurden Stickstoff als Atmosphäre genutzt.

Anhang 14 zeigt den Vergleich der DSC-Signale zweier Versuche mit einer Flakecharge in Stickstoff und Luft-Atmosphäre. Aus den Kurven wird trotzdem ersichtlich, dass eine starke Veränderung des Kristallisationsverhaltens im Bereich der Peaks 1 und 2 vorliegt. Unter sauerstoffreicher Atmosphäre ist der 1. Peak nach der Glastransformation bekanntlich der Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  zuzuordnen. Im Fall der unter Stickstoff getemperten Probe fehlt dieser exotherme Peak. Man kann davon ausgehen, dass die Oxidation von  $\text{Fe}^{2+}$  zu  $\text{Fe}^{3+}$  gehemmt wird, bzw. sogar eine Reduktion von  $\text{Fe}^{3+}$  zu  $\text{Fe}^{2+}$  stattfindet.

Die in unterschiedlichen Atmosphären (Luft und  $\text{N}_2$ ) erzeugten Pulver wurden nach dem Lösen und Separieren mittels Cerimetrie, ICP und XRD charakterisiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 16 zusammengefasst.

*Tabelle 16: Vergleich von  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteile für Ti6b\_01 (6,4 Mol-%  $\text{TiO}_2$ ), Ti7\_01. (7,2 Mol-%  $\text{TiO}_2$ ) und Ti10\_01. (10,8 Mol-%  $\text{TiO}_2$ ), Tempering bei unterschiedlichen Atmosphären (Luft und  $\text{N}_2$ )*

Probe	Temperung				$\text{Fe}^{2+}$ [wt-%] Cerimetrie		Fe (ICP) [wt-%]	$\text{Fe}^{2+}$ /Fe [%]	Phasen- XRD
	Atmosphäre	Aufheizen	Haltezeit	Abkühlen	Mittel- wert	Standard- abweichung			
Ti6b_01	Luft	>>	2h	>>	0,438	0,009	49,56	0,88	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$
Ti6b_01_V10	Luft	10 K/min			0,429	0,019	48,15	0,89	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$
Ti6b_01_V10_ $\text{N}_2$	$\text{N}_2$	10 K/min			1,994	0,128	47,69	4,18	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
Ti7b_01	Luft	>>	2h	>>	0,570	0,010	47,17	1,20	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$
Ti7b_01_V10	Luft	10 K/min			0,466	0,017	45,82	1,02	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$
Ti7b_01_V10_ $\text{N}_2$	$\text{N}_2$	10 K/min			1,746	0,129	44,12	3,96	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
Ti10b_01	Luft	>>	2h	>>	0,392	0,095	45,22	0,86	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$
Ti10b_01_V10	Luft	10 K/min			0,410	0,018	43,28	0,94	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$
Ti10b_01_V10_ $\text{N}_2$	$\text{N}_2$	10 K/min			1,845	0,095	44,52	4,14	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Die Ergebnisse sind wie erwartet. Der cerimetrisch bestimmte  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt der Pulver unter  $\text{N}_2$  getempert, zeigt abhängig der Schmelzsubstitution  $x$  eine Zunahme auf das 3,75 bis 4,65 -fache im Vergleich zu dem  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt der Pulver unter Luft getempert. Weiterhin zeigt die XRD-Analyse, dass in den unter  $\text{N}_2$  getemperten Proben nur die Bariumhexaferrit-Phase nachweisbar ist. In der XRD-Analyse der Pulver in Luft getempert, ist zusätzlich die dielektrische Phase ( $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$ ) eingetragen.

Ebenso wurde durch die magnetischen Untersuchungen bewiesen, dass die erzeugten Pulver ferrimagnetisches Verhalten haben und für Mikrowellenabsorption Anwendungen geeignet sind.

***Andere Möglichkeiten zur Erzeugung von 2-wertigem Eisen im Bariumhexaferrit sind:***

- die Erhöhung der Schmelztemperaturen und
- die Veränderung der Schmelzzusammensetzung.

### **Erhöhung der Schmelztemperaturen**

Es ist bekannt [124, 125], dass zur Verbesserung der thermischen und/oder chemischen Homogenität von Gläsern häufig mechanische Rührer (erzwungene Konvektionsströmung) und die Erhöhung der Haltedauer genutzt werden.

Das Ziel ist deshalb hier, die Sekundärschmelze im Auslauffiegel hinreichend lange zu halten. Das wurde schon in einer vorangegangenen Arbeit unserer Forschergruppe im Fachgebiet Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe untersucht [126]. In dieser Forschungsarbeit wurde das mechanische Verschlussystem zum Halten der Schmelze im Pt-Auslauffiegel und zum Rühren der Schmelze entwickelt.

Mit diesem mechanischen Verschlussystem wurden zwei Untersuchungen für die Flakes mit Schmelzsubstitution  $x = 6,4 \text{ Mol-\% TiO}_2$  durchgeführt:

- die Sekundärschmelze im Auslauffiegel gerührt bis zur Temperatur in der Schmelze von  $1350^\circ\text{C}$
- die Sekundärschmelze im Auslauffiegel gerührt bis zur Temperatur in der Schmelze von  $1450^\circ\text{C}$ .

Die in unterschiedlichen Sekundärschmelztemperaturen ( $1350^\circ\text{C}$  und  $1450^\circ\text{C}$ ) erzeugten Flakes wurden unter  $\text{N}_2$  Atmosphäre getempert und nach dem Lösen und Separieren der

Pulver mittels Cerimetrie und ICP charakterisiert. Die Ergebnisse der Flakes und Pulver sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

Im Fall der Sekundärschmelze bei 1350°C wurde das Verfahren mit und ohne Verschluss verglichen. Der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt der Flakes sowie der Pulver zeigen, dass der Rührer und die Erhöhung der Haltedauer einen Einfluss haben. Der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt der Flakes nimmt um 15,8% zu und der des Pulver Ti6\_02 um 5,2%.

Für die erzeugten Flakes, die bei 1450°C mit dem mechanischen Verschlusssystem geschmolzen wurden, erhöht sich der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt um 15,8% zu und der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt des entsprechenden Pulvers um ca. 20%.

*Tabelle 17: Vergleich von  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteile in Flakes und Pulver mit Schmelzsubstituion  $x = 6,4 \text{ Mol-\%}$   $\text{TiO}_2$  bei unterschiedlichen Sekundärschmelztemperaturen (1350°C und 1450°C)*

Probe	Sekundärschmelze	Temperung				$\text{Fe}^{2+}$ [wt-%] Cerimetrie		$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ [%]
		Atmosphäre	Aufheizen	Haltezeit	Abkühlen	Mittelwert	Standardabweichung	
<b>Flakes</b> Ti6_01	normale sekundärschmelze 1350°C	-	-	-	-	0,853	0,015	4,46
<b>Pulver</b> Ti6_01	-	N <sub>2</sub>	10k/min	2h	>>	1,994	0,128	4,02
<b>Flakes</b> Ti6_02	sekundärschmelze mit Verschluss- 1350°C	-	-	-	-	0,988	0,007	5,16
<b>Pulver</b> Ti6_02	-	N <sub>2</sub>	10k/min	2h	>>	2,098	0,007	4,23
<b>Flakes</b> Ti6_03	sekundärschmelze mit Verschluss- 1450°C	-	-	-	-	1,240	0,008	6,48
<b>Pulver</b> Ti6_03	-	N <sub>2</sub>	10k/min	2h	>>	2,388	0,007	4,82

Die weiteren Untersuchungen in den Pulver Ti6\_02 und Ti6\_03 wie XRD zeigen, dass nur die ferrimagnetische  $\text{BaFe}^{2+}_x\text{Ti}^{4+}_x\text{Fe}^{3+}_{12-2x}\text{O}_{19}$ -Phase gebildet wird. Ebenso wurde das ferrimagnetische Verhalten dieser Pulver mittels magnetischen Untersuchungen geprüft.

## Veränderung der Schmelzzusammensetzung

Da bereits ein  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteil in der Schmelze vorliegt und in den Flakes eingefroren wird, ist das Ziel die Erhöhung des Verhältnisses von  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Fe}^{2+}$  in der Schmelzzusammensetzung.

Als  $\text{Fe}^{2+}$ -Vorläufer, bzw.  $\text{FeO}$  in der Schmelze wurde Eisenoxalat ( $\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) verwendet. Die ausgewählte Schmelzsubstitution ist  $x = 6,4$  Mol-%  $\text{TiO}_2$  und die neue Schmelzzusammensetzung mit Eisenoxalat ist (Mol-%):  $39,2 \text{ BaO} + 18,2 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{ FeO} + 32,3 \text{ B}_2\text{O}_3 + 6,3 \text{ TiO}_2$ . Die Mengen des benötigten Rohstoffe für die Gemenge, um die Primärschmelzen herzustellen, sind in der Anhang 15 dargestellt.

Die Sekundärschmelze wurde auch mit dem mechanischen Verschlusssystem bei unterschiedlichen Temperaturen  $1350^\circ\text{C}$  und  $1450^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die erzeugten Flakes wurden unter  $\text{N}_2$  Atmosphäre bei  $840^\circ\text{C}$  getempert und die Pulver nach dem Lösen und Separieren mittels Cerimetrie und ICP charakterisiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 18 zusammengefasst.

Für die erzeugten Flakes, die bei  $1350^\circ\text{C}$  geschmolzen wurden, erhöht sich der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt ca. auf das Doppelte der Flakes ohne  $\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehaltes der entsprechenden Pulver erhöht bis zu ca.-75%.

Für die Flakes, die bei  $1450^\circ\text{C}$  geschmolzen sind, ist die Erhöhung des  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehaltes der Flakes auch ca. zweimal größer als die Flakes ohne  $\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und der  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehaltes der entsprechenden Pulver erhöht bis zu ca.-55%.

*Tabelle 18: Vergleich von  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteile in Flakes und Pulver mit 6,4 Mol-%  $\text{TiO}_2$  und 4,0 Mol-%  $\text{Fe}(\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  Schmelzsubstitution bei unterschiedlichen Sekundärschmelztemperaturen ( $1350^\circ\text{C}$  und  $1450^\circ\text{C}$ )*

Probe	Sekundärschmelze	Temperung				$\text{Fe}^{2+}$ [wt-%]		$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$ [%]
		Atmosphäre	Aufheizen	Haltezeit	Abkühlen	Mittelwert	Standardabweichung	
<b>Flakes</b> Ti6_02	Sekundärschmelze mit Verschluss- <b><math>1350^\circ\text{C}</math></b>	-	-	-	-	0,988	0,007	5,16
<b>Pulver</b> Ti6_02	-	$\text{N}_2$	10k/min	2h	>>	2,098	0,007	4,23
<b>Flakes</b> Ti6_04	Sekundärschmelze mit <b><math>\text{FeO}</math></b> -Verschluss- <b><math>1350^\circ\text{C}</math></b>	-	-	-	-	1,377	0,005	7,19
<b>Pulver</b> Ti6_04	-	$\text{N}_2$	10k/min	2h	>>	2,413	0,007	4,87
<b>Flakes</b> Ti6_03	Sekundärschmelze mit Verschluss- <b><math>1450^\circ\text{C}</math></b>	-	-	-	-	1,240	0,008	6,48
<b>Pulver</b> Ti6_03	-	$\text{N}_2$	10k/min	2h	>>	2,388	0,007	4,82
<b>Flakes</b> Ti6_05	Sekundärschmelze mit <b><math>\text{FeO}</math></b> -Verschluss- <b><math>1450^\circ\text{C}</math></b>	-	-	-	-	2,621	0,008	13,7
<b>Pulver</b> Ti6_05	-	$\text{N}_2$	10k/min	2h	>>	3,681	0,007	7,43

### 5.3.3 Fazit

Die abgeleiteten Ergebnisse sind in der Tabelle 19 zusammengefasst und zeigen, dass die Höhe der Schmelzsubstitution nicht nur die Substitutionsrate im Pulver bestimmt, sondern auch das Redoxgleichgewicht der Eisenionen und darüber die Phasenbildung beim Tempern beeinflusst.

Im Falle von Ti5c\_01, Ti5d\_01 und Ti7b\_01 wurden mittels Röntgendiffraktometrie die  $\text{BaFe}^{2+}_x\text{Ti}^{4+}_x\text{Fe}^{3+}_{12-2x}\text{O}_{19}$  Phase bestätigt. Die statischen magnetischen Eigenschaften sind etwa identisch und diese Proben haben ein sehr klares ferrimagnetisches Verhalten.

Zur Verhinderung der Entstehung von  $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$  sind Tempertemperaturen  $<< 840^\circ\text{C}$  und  $\geq 800^\circ\text{C}$  erforderlich. Damit verbunden ist aber eine unzureichende Bildung des Bariumhexaferrites.

*Tabelle 19: Magnetische Eigenschaften, Partikeldiagonale  $a^*_{50}$ , Dichte und Kristallisationsbedingungen von Ti-substituierten BHF-Pulver*

Probe	Schmelz-substitution x	Temperbedingungen	Ms [kA/m]	JH <sub>c</sub> [kA/m]	Ms/JH <sub>c</sub> [1]	a* <sub>50</sub> [nm]	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]
Ti5d_01	5,4 Mol-% TiO <sub>2</sub>	<< / 680°C / 2h / <<	2,555	59,09	0,04	51,40	5,109 ± 0.010
<b>Ti5c_01</b>		<< / 800°C / 2h / <<	66,44	185,8	<b>0,36</b>	91,80	5,055 ± 0.007
<b>Ti5b_01</b>		<< / 840°C / 2h / <<	90,84	229,97	<b>0,40</b>	70,00	5,151 ± 0.024
Ti7f_01	7,2 Mol-% TiO <sub>2</sub>	<< / 635°C / 2h / <<	2,318	57,13	0,04	110,00	4,92 ± 0.018
Ti7e_01		<< / 730°C / 2h / <<	2,103	55,23	0,04	71,25	4,6385 ± 0.015
<b>Ti7b_01</b>		<< / 840°C / 2h / <<	58,16	136,5	<b>0,43</b>	157,00	4.999 ± 0.020

Mit der bewussten Erhöhung des Fe<sup>2+</sup>-Anteils in der Schmelze und der Steuerung der Fe<sup>2+</sup>-Oxidation während der Temperung unter N<sub>2</sub> Atmosphäre sind bei der Glaskristallisationstechnik Vergrößerungen der Ti<sup>4+</sup>-Substitutionsrate in der BaFe<sup>2+</sup><sub>x</sub>Ti<sup>4+</sup><sub>x</sub>Fe<sup>3+</sup><sub>12-2x</sub>O<sub>19</sub> Phase.

## 6 Anwendungen

### 6.1 Sol-Gel-Prozess zur Beschichtung von Glasoberflächen

#### 6.1.1 Sol-Gel-Prozess

Es wurden Dispersionen von Titan substituierten BHF hergestellt, damit diese als Hexaferrit-/Silicapartikel-Sole für Schichtanwendungen genutzt werden können. Die Hexaferritpartikel besitzen eine hohe Mikrowellenabsorption, wie bereits im Kapitel 5 gezeigt wurde, und sollen mittels eines angeschlossenen Sol-Gel-Prozesses zur Beschichtung von Glasoberflächen verwendet werden, um diese Glasoberflächen für schaltbare durch Mikrowellenstrahlung induzierte Verklebungen zu nutzen.

Zur Herstellung der Matrix nach dem Sol Gel Prozess wurde als Matrixbildner Tetraethoxysilan ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , TEOS), siehe Abb. 61, verwendet. Wegen seiner typischen Si-OR-Struktureinheit wird es auch Silicon- oder Kieselsäureester genannt.

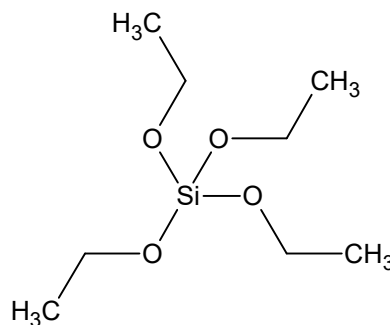


Abb. 61: Strukturformel von Tetraethoxysilan (TEOS)

Die Precursoren werden über eine Hydrolyse in kolloidale Lösungen (Sole), d. h. stabile Dispersionen nanoskaliger Partikel, überführt. Diese Sole sind nach dem STERN-MODELL elektrostatisch stabilisiert [112]. Die Stabilisierung beruht auf der Ausbildung einer Doppelladungswolke, die durch Adsorption geladener Teilchen entsteht. Dadurch wird eine Agglomeration verhindert. Über eine anschließende Kondensation wird das Sol in die entsprechenden wasserhaltigen Partikelnetzwerke (Gele) umgewandelt.

Abb. 62 zeigt schematisch die Darstellung von  $\text{SiO}_2$  aus TEOS mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens. Durch intensives Trocknen (Sintern) werden die  $\text{SiO}_2$ -Partikel erhalten. Die

Eigenschaften und Struktur des dreidimensionalen Netzwerks bzw. der  $\text{SiO}_2$ -Partikel können über die Reaktionsbedingungen, wie pH-Wert, Temperatur und Art des Lösungsmittels und sowie der zugesetzten Additiven eingestellt werden [127].

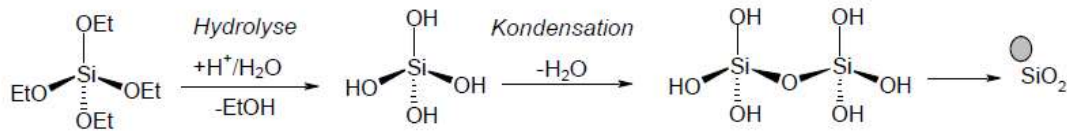


Abb. 62: Schematische Darstellung des Sol-Gel-Prozesses am Beispiel von TEOS

Dann sollen die BHF-Partikel in die  $\text{SiO}_2$ -Matrix eingebaut werden. Deswegen müssen die BHF-Partikel stabiler als die Silicapartikel dispergiert sein. Während der Elektrophorese entsteht durch die von der Van-der-Waals-Anziehung überlagerte elektrostatische Abstoßung eine durch Reibungsverluste reduzierte Teilchengeschwindigkeit. Zetapotential Messungen wurden durchgeführt, um das elektrokinetische Potenzial der BHF-Partikel zu ermitteln. Die Stabilität der Sole wurde über die erweiterte DVLO-Theorie abgeschätzt [112].

Zum einem werden reine Alkohole als Dispergiermittel verwendet, zum anderen der Einfluss von Silicapartikel während der Variation des pH-Werts auf das Zetapotential ermittelt. Im ersten Fall wurden verschiedene Anteile an anionischen und kationischen Tensiden sowie Zitronensäure zu den alkoholischen Solen zugegeben, um ein Optimum an elektrosterischer Stabilisierung zu erreichen. Die Partikel wurden nach der Tensidzugabe mit dem Dispergierstab „UltraTurrax T25“ dispergiert.

## 6.1.2 Titan substituierte Bariumhexaferrit-Sole

### 6.1.2.1 Herstellung von Titan substituierten Bariumhexaferrit-Solen

Für die Herstellung der Sole wurden das  $\text{BaFe}_{11,14}\text{Ti}_{0,86}\text{O}_{19}$  (Ti3\_01) und das  $\text{BaFe}_{10,15}\text{Ti}_{1,85}\text{O}_{19}$  (Ti7\_01) verwendet. Die Größenverteilung der Partikel ist polydispers. Der gemittelte Partikelradius  $r$  (halbe gemittelte Partikeldiagonale  $a^*_{50}$ ) wurden mittels Einzelbestimmungen aus den REM-Aufnahmen bestimmt (siehe Kapitel 4.2.2.6). Die  $a^*_{50}$ -Werte der Pulver sind in Tabelle 20 zusammengefasst.



Tabelle 20:  $a^*_{50}$ -Werte der Ti-substituierten BHF-Pulver Ti3b\_01 und Ti7b\_01

Probe	$a^*_{50}$ [nm]
Ti3b_01	39,4
Ti7b_01	78,5

TEOS (5,2 g) wurde zu Ethanol/ 2-Propanol (10,0 g) hinzugefügt. Daraufhin wurde dem Gemisch 1 M Salpetersäure (1 g) und deionisiertes Wasser (1 g) hinzugefügt und fünf Minuten lang gerührt. Danach wurde Ethanol oder 2-Propanol weiter aufgefüllt (auf 30,0 g), weitere zwei Minuten gerührt.

#### 6.1.2.2 Titan substituierte Bariumhexaferrit-Sole mit variiertem pH-Wert

Durch den Zusatz von basischen oder sauren wässrigen Lösungen wurde der pH-Wert verschiedener Ti7b\_01-/Silicapartikel-Sole eingestellt. Dabei steigt das Zetapotential mit zunehmendem pH-Wert leicht an und folgt so grob etwa dem Verlauf des Zetapotentials für Silicapartikel [128]. Durch Laugenzugabe (besonders bei ethanolischen Solen) wird das Zetapotential stark abgesenkt. In 2- Propanol sind die Zetapotentiale der Ti7b\_01-/Silicapartikel-Sole in Abhängigkeit vom pH-Wert im Vergleich zu den ethanolischen Lösungen geringfügig erhöht. Der isoelektrische Punkt (IEP) liegt bei etwa pH=4. Alle hergestellten Ti7b\_01-Sole sind instabil. Bei höheren pH-Werten erfolgte eine rasche Gelbildung. Durch die Verwendung von pH-Indikatorstäbchen zeigt die Bestimmung eine Ungenauigkeit von etwa 0,5.

#### 6.1.2.3 Titan substituierte Bariumhexaferrit-Sole mit Additiven

Die BHF-Pulver wurden mit Zusätzen von SDS (Natriumlaurylsulfat), DTAC (Dodecyltrimethylammoniumchlorid) oder Zitronensäure in Ethanol oder in 2-Propanol mit und ohne Silicapartikel dispergiert. Zusätzlich wurden diese im Gemisch mit sauren wässrigen Lösungen dispergiert. Zur Dispergierung wurde den Dispergierstab (Ultra-Turrax T25) bei 2500 min<sup>-1</sup>, 10 min verwendet.

#### SDS-Zusatz

Es wurden mit SDS-Zusatz Zetapotentiale für Ti3b\_01-Sole und Ti7b\_01-Sole von etwa -60 mV erreicht, die jedoch nicht reproduziert werden konnten. In anderen Messreihen, in

denen das Zetapotential allerdings nach kürzerer Zeit bestimmt wurde, beträgt das Zetapotential maximal -40 mV. Möglicherweise muss dem System mehr Zeit für die Gleichgewichtseinstellung gewährt werden. Eine Vermutung ist, dass die Sole erst nach einer Gleichgewichtseinstellung von mehreren Tagen ihr maximales Zetapotential erreichen. Dafür spricht, dass sich das Zetapotential für höhere SDS-Konzentrationen schneller dem Gleichgewicht anzunähern scheint.

Die Stabilität der BHF-Sole wurde mittels DLVO-Theorie bestimmt. Die Abschätzung erfolgt für BHF-Sole bei Zusatz von SDS in Ethanol.

Dabei wurde das Modell einer Kugel mit einem kleinen Radius  $r$  verwendet. Die Wechselwirkung ( $V$ ) durch das Tensid wird vereinfacht für den Fall eines guten Lösungsmittels mit Gl.(6.1) beschrieben [129]:

$$V = \frac{k_B T}{a^3} \left[ \ln \left( \frac{1}{1 - \phi} \right) - \phi \right] \frac{\pi \delta^2}{12} [6 (r + t_l) - \delta] \quad (6.1)$$

Es sind  $t_l$  die Länge einer Tensidmonolage mit etwa 1,95 nm [130] sowie  $\delta$  die Überlappung der Tensidlagen zweier sich annähernder Partikel,  $\phi$  der Volumenanteil an Tensid, sowie  $a$  die Länge eines Monomeres (0,127 nm) angenommen. Der Volumenanteil wird dabei als konstant angenommen, variiert aber bei der Annäherung der Partikel. Dabei musste aufgrund fehlender Daten für das Tensid auf die Werte für Natriumdodecylbenzylsulfat aus [131] zurückgegriffen werden. Diese Annahmen sollten nur zu geringen Ungenauigkeiten führen, da  $\phi$  nur den mit zunehmenden Abstand  $H$  der Partikel ohnehin steilen Abfall der Mischungsenergie variiert und diese bei geringer Teilchenkonzentration nicht stark beeinflussen sollte.

Die Hamakerkonstante für die Van-der-Waals-Wechselwirkung beträgt ungefähr  $2 \times 10^{-12}$  J [132]. Für die Berechnung wurde das bestimmte Zetapotential von -59,2 mV mit dem Oberflächenpotential gleichgesetzt (weitere Details s. Anhang 18).

Durch die energetische Abschätzung zur Stabilität der Sole zeigt sich, dass trotz der Verwendung der Ti3b\_01-Partikel die magnetische Wechselwirkung sehr stark ist. Für weite Abstände ( $H$ ) zweier Partikel ist diese immer noch groß gegenüber der Van-der-Waals-Wechselwirkung (siehe Abb. 63). Trotz des hohen Zetapotentials von etwa -60 mV existiert immer noch ein pseudo-sekundäres Minimum von etwa -8,4  $k_B T$ . Zum Vergleich liegt das pseudo-sekundäre Minimum von Ti7b\_01 sogar bei -200  $k_B T$  (siehe Abb. 64).

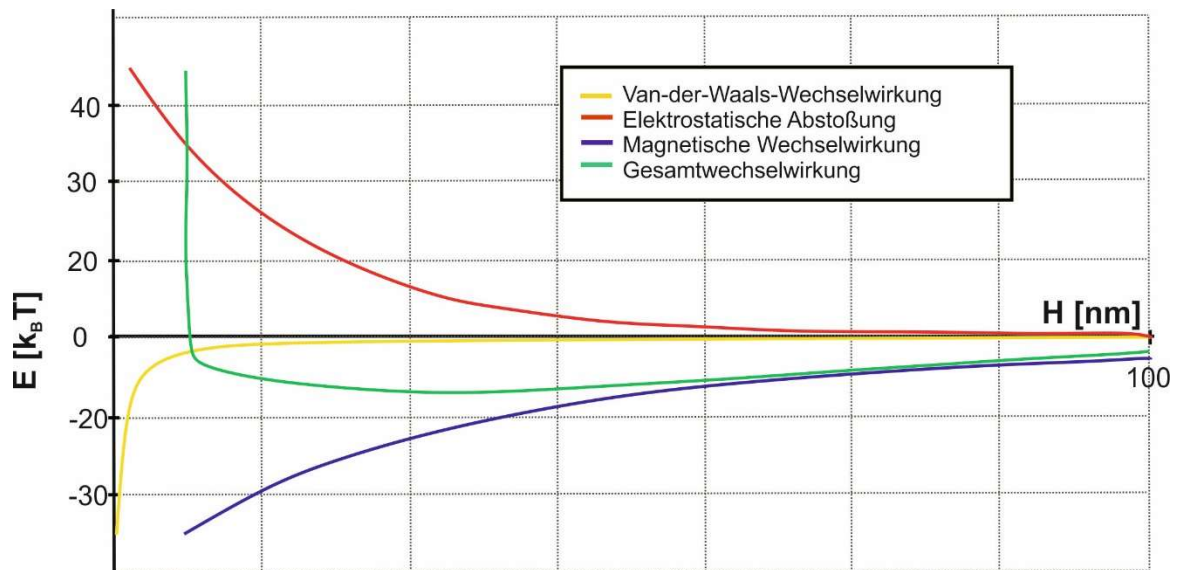


Abb. 63: Graphische Darstellung der Wechselwirkungen  $E$  zweier sich annähernder Ti3b\_01-Partikel mit dem Abstand  $H$  in Ethanol. Auftragung der Van-der-Waals-Wechselwirkung (gelb), elektrostatischen Abstoßung (rot), magnetischen Wechselwirkung (blau) und der Gesamtwechselwirkung (grün).

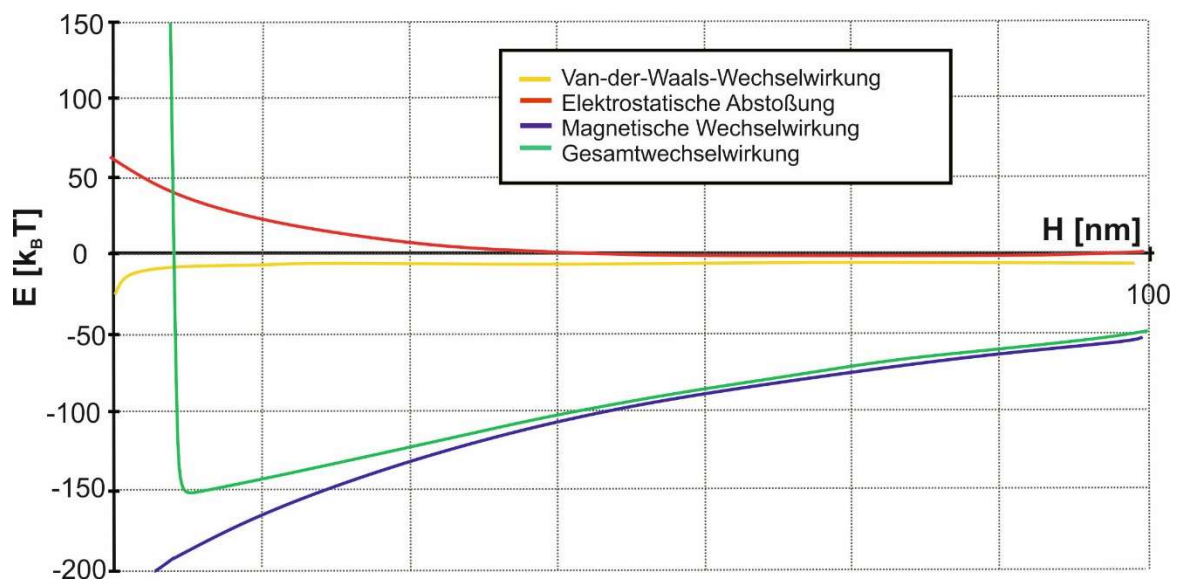


Abb. 64: Graphische Darstellung der Wechselwirkungen  $E$  zweier sich annähernder Ti7b\_01-Partikel mit dem Abstand  $H$  in Ethanol. Auftragung der Van-der-Waals-Wechselwirkung (gelb), elektrostatischen Abstoßung (rot), magnetischen Wechselwirkung (blau) und der Gesamtwechselwirkung (grün).

### 6.1.3 Mikrowellenabsorption der Ti-substituierten Bariumhexaferrit-Sole

Die Mikrowellenabsorption der auf einem Objektträger aufgetragenen Sole wurde durch die Erwärmung in einer Mikrowelle über die Erwärmungskurven quantifiziert. Da in Ti7b\_01-Silicapartikel-Solen durch die absorbierte Wärme Hydrolyse und Kondensation beschleunigt werden, wird gleichzeitig zur Absorption der Mikrowellenstrahlung die Reaktionswärme durch den Infrarotsensor detektiert. Bei der verwendeten Massenkonzentration von Ti7b\_01 bei 1 g/l erwärmt sich die Probe in etwa demselben Maße wie die Mikrowellenabsorption. Die Wärmeentwicklung ist folglich für Ti7b\_01-Silicapartikel-Sole am höchsten (siehe Abb. 65).

In Ti7b\_01-Silicapartikel-Solen steigt die Wärmeentwicklung (abzüglich der Wärmeentwicklung der Matrices) stark an. Ursache dafür ist, dass die durch Absorption der Mikrowellenstrahlung von den Partikeln abgegebene Wärme, die exotherme Hydrolyse- und Kondensationsreaktion beschleunigt. Der Einfluss durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen auf die Wärmeentwicklung während der Ausbildung der Glasmatrix ist nicht genau quantifizierbar.

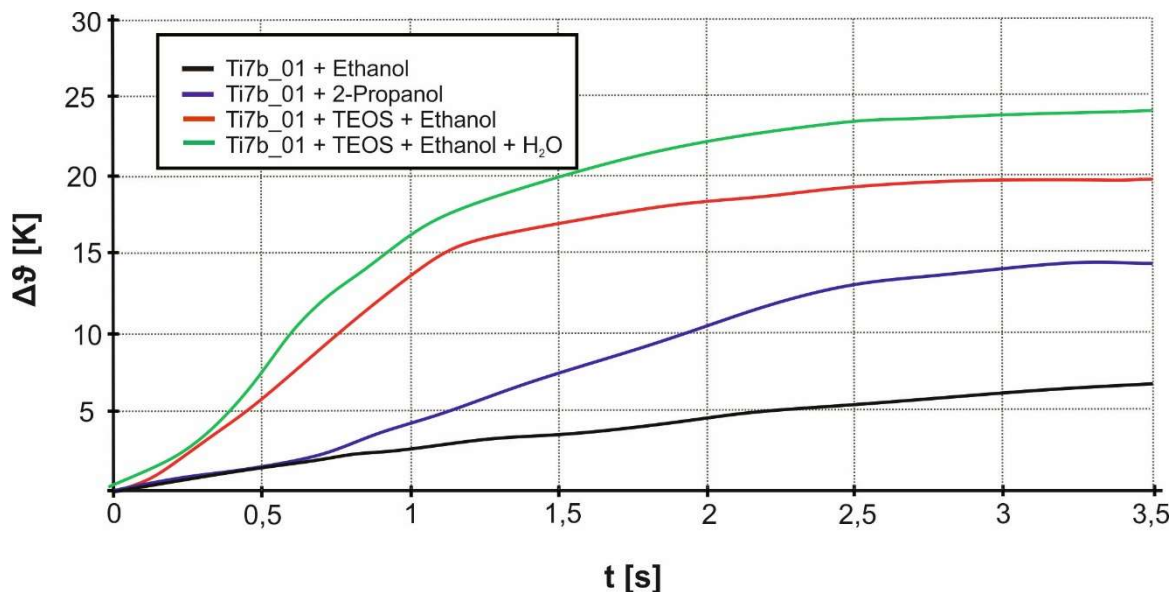


Abb. 65: Graphische Darstellung der Mikrowellenabsorption durch Erwärmungskurven, Messungen der Absorption von Ti7b-Solen. Ti7b\_01-Silicapartikel-Sole in Ethanol (schwarz), 2-Propanol (blau) TEOS und Ethanol (1:2) (rot), TEOS; H<sub>2</sub>O und Ethanol (1:1:2) (grün).

Zusätzlich wird die Wärmeentwicklung durch höhere Protonen-/Hydroxidkonzentration in der Lösung beschleunigt (siehe Abb. 66).

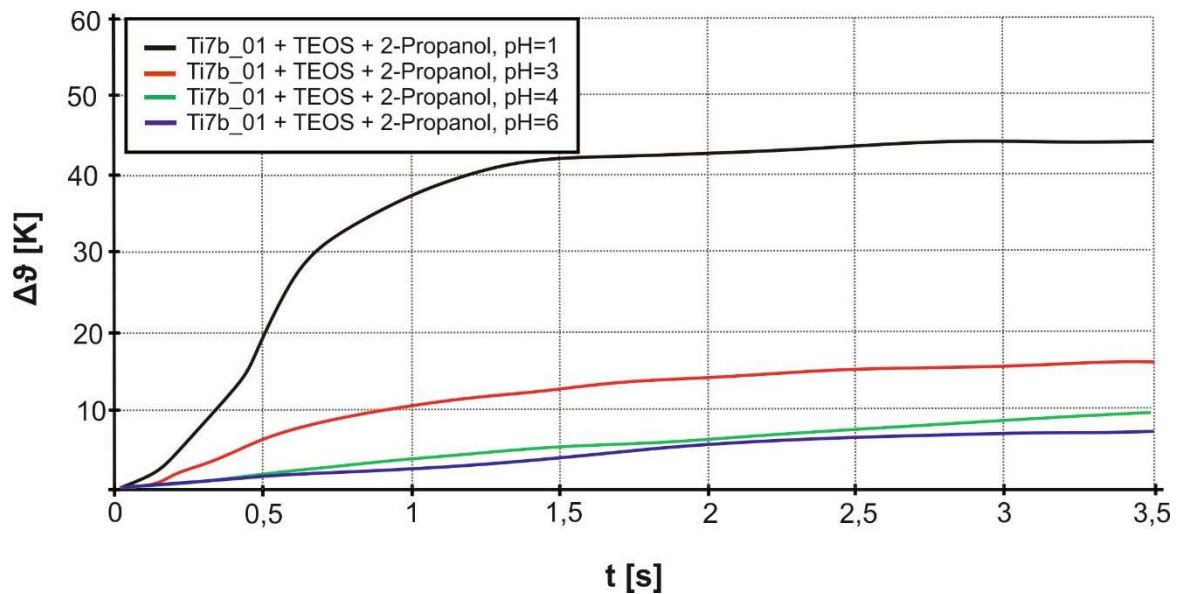


Abb. 66: Graphische Darstellung der Mikrowellenabsorption durch die Gesamterwärmungskurven, Messungen der Absorption von Ti7b-Silicapartikel-Solen im TEOS:2-Propanol (1:2) Gemisch bei verschiedenen pH-Werten: pH = 1 (schwarz), pH = 3 (rot), pH = 4 (grün), pH = 6 (blau).

## 6.2 Titan substituiertes Bariumhexaferrit für Klebstoffaushärtung

### 6.2.1 Ziel und Stand der Technik

Ziel ist die thermische Aushärtungsbeschleunigung von Klebstoffen mittels Mikrowellen durch Zugabe von Ti7\_01 BHF-Pulver. Diese ermöglicht eine direkte Erwärmung durch die Wechselwirkung der elektromagnetischen Wellen mit dem zu prozessierenden Werkstoff. Somit ist das Potential gegeben, Zykluszeiten zu verkürzen und eine homogene Erwärmung herbeizuführen.

Im Hintergrund steht die Idee ein Verfahren zu entwickeln mit dem in Zukunft beispielsweise geklebte Glasfassaden beschleunigt fixiert und kraftschlüssig befestigt werden können. Ebenso ist die Wiederlösung solcher Konstruktionselemente zu Reparatur- und Recyclingzwecken möglich.

### 6.2.2 Auswahl der Klebstoffe

Ein Klebstoff muss während des Prozesses der Verarbeitung eine hohe molekulare Beweglichkeit besitzen d.h. die Eigenschaften einer viskosen Flüssigkeit um sich den

Unebenheiten der Fügeoberflächen annähern zu können und einen Stoffschluss mit den starren Fügeteiloberflächen zu ermöglichen. Im Gegenzug muss die molekulare Beweglichkeit nach Aushärtung so gering sein, dass die Zug-, Scher- und Schälkräfte übertragen werden können [133]. Ebenso muss sich der Klebtechniker oder Planer Gedanken machen, welche Bedingungen während des Herstellungsprozesses vorherrschen. Für eine präzise Anmischung 2-komponentiger Hightech-Klebstoffe ist die genaue Einhaltung vorgegebener Verhältnisse erforderlich. Auf der Baustelle sind diese Bedingungen nicht immer gegeben. Deshalb kann die Anlieferung 1-komponentiger Varianten zweckmäßiger sein.

Die Recherche umfasste die eingehende Betrachtung verschiedener Klebstoffe, angefangen bei 1- und 2-komponentigen wärmehärtenden Epoxiden über thermoplastische Schmelzharze bis hin zu essigsäurevernetzenden Silikondichtmitteln.

### Epoxidharzkleber

Epoxidharze sind durch eine Epoxidfunktion (Abb. 67) gekennzeichnet, in der ein Sauerstoffatom mit zwei Kohlenstoffatomen in einem Oxiranring gebunden ist. Nach der DIN 16945 „Reaktionsharze, Reaktionsmittel und Reaktionsharzmassen“ gehören Epoxide zu den Reaktionsharzen.

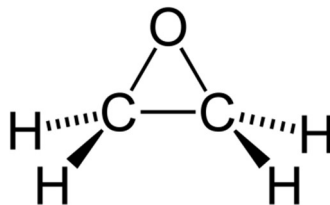


Abb. 67: Epoxidgruppe

In der *DIN EN ISO 4597* „Härter und Beschleuniger für Epoxidharze“ werden gängige Zusatzmittel genannt und beschrieben, welche industriell bereits breiten Einsatz finden. Neben dieser Norm gibt es die *DIN 16945*, darin werden verschiedene Prüfverfahren erläutert um Reaktionsharze, Reaktionsmittel (Härter und Beschleuniger) und Reaktionsharzmassen zu prüfen.

Zum einen handelt es sich hierbei um den hier bezeichneten 1-komponentigen Epoxidharzklebstoff Lo 95 und den 2-komponentigen Epoxid Lo 34.

### „Knet-Reparaturkit“-Epoxidharz

Als weiteres zu untersuchendes Produkt wurde eine 2-K-Epoxy-Knetmasse (Repair-All- Powerkitt), siehe Abb. 68, herangezogen. Die Komponenten sind bei dieser Variante bereits miteinander verbunden, jedoch nicht vermischt. Wird die Masse für die Anwendung durch „Verkneten“ vermischt, so reagieren Härter- und Binderanteil und die Aushärtung beginnt. Die üblichen Produkte gewähren dann noch eine Verarbeitungszeit von circa 10 Minuten. Maßgebliche Bestandteile dieses Klebstoffes sind Epoxidharz, Polymercaptan sowie Silikat Verbindungen.



Abb. 68: Handelsüblicher Aufbau der 2-Komponenten Knetmassen

Die Anwendbarkeit dieser Klebstoffe resultiert, theoretisch betrachtet, aus den wärmebeschleunigbaren Basispolymeren der Epoxidharze, aus der Temperaturbeständigkeit von bis zu 145°C, sowie aus der einfachen Dispergierbarkeit mit dem BHF-Pulver.

### Schmelzklebstoffe

Die dritte betrachtete Klebstoffgruppe sind die Schmelzklebstoffe auch Hotmelts genannt. Die Basispolymere sind häufig Polyethylene oder Polyamide deren Applikationstemperaturen bei 140°C bzw. 200°C beginnen [134]. Die Schmelzklebstoffe zählen zu den physikalisch härtenden Klebstoffen. Der Ausgangszustand wird als fest, hochmolekular beschrieben. Bei den Schmelzklebstoffen hingegen liegt das Augenmerk in der Aufschmelzung des Ausgangsmaterials durch Erwärmung des Nanoferrits mittels Mikrowellen, um dieses durch Verringerung der Viskosität verarbeitbar zu machen. Üblicherweise werden derartige Klebstoffe durch Einbringung mit Heißklebepistolen oder Erhitzung durch spezielle Hochleistungsheiluftpistolen aufgeschmolzen und in die Klebefuge eingebracht.

Die Idee den Schmelzbeginn innerhalb des Klebstoffs mithilfe des Bariumhexaferritpulvers einleiten zu können, bietet zahlreiche Vorteile. Das Erwärmungsgebiet ist auf einen

definierten Bereich begrenzt. Die Maximaltemperatur kann mit dem Pulver begrenzt werden, um Schädigungen im Umfeld zu vermeiden. Ausserdem kann die Klebfuge im Vorfeld prepariert werden um einheitliche und geforderte Konstruktionsgeometrien gewährleisten zu können.

Übliche Verarbeitungstemperaturen dieser Klebstoffe liegen bei 150°C und höher. Das heißt, die Klebstoffpistolen erwärmen den durchgeführten Klebstoffstick auf die entsprechende Temperatur, woraufhin dieser schließlich in einem Zeitfenster von wenigen Sekunden bis 1 Minute in die Klebfuge eingebracht werden kann.

### **Silikon bzw. Acetat vernetzender 1K-Silicon-Dichtstoff**

Als letzte untersuchte Variante wurde die Möglichkeit betrachtet, Silikondicht- bzw. klebstoffe mithilfe von Mikrowellenstrahlung zu einer beschleunigten Aushärtung anzuregen.

Als Silikone werden Poly(organo)siloxane, bezeichnet. Dies ist eine Gruppe synthetischer Polymere, bei denen Siliciumatome über Sauerstoffatome verknüpft sind.

Die Beschleunigung des Vulkanisations- bzw. Aushärtprozesses von Silikonen bezeichnet man als Tempern. Die im Allgemeinen additionsvernetzenden Siliconpolymere können bis zu einer Temperatur von 150°C behandelt werden um eine Vernetzungsbeschleunigung zu erreichen. Als Abschätzwert für die Beschleunigung gilt die Faustformel, dass die Entformzeit sich um ca. 10 Minuten je 1 Kelvin Temperaturerhöhung bezogen auf 23 °C verringert. Es ist allerdings zu beachten, dass kondensationsvernetzende Silikone nicht getempert werden können [133].

### **6.2.3 Aushärtungsbeschleunigung mithilfe von Mikrowellen**

Ein erster Schritt bei der Untersuchung der Mikrowellentauglichkeit von Epoxidharzen und Schmelzklebstoffen, bestand in der Aufzeichnung zahlreicher Erwärmungskurven der ungefüllten Bindemittel für eine eindeutige Beschreibung des Ausgangsverhaltens. Die Erwärmungskurven wurden zunächst bei unterschiedlichen Volumen, Geometrie und Massenkombinationen aufgezeichnet, um eine erste Abschätzung des allgemeinen Verhaltens im Mikrowellenfeld zu erhalten. Nachfolgend sind die Ergebnisse der jeweiligen Klebstoffproben zu finden. Für eine



Vergleichbarkeit der Untersuchungsergebnisse wurde darauf geachtet, dass annähernd gleiche Volumina bei den Klebstoffproben vorbereitet wurden.

Wie sich in Abb. 69 zeigt, ist das Erwärmungsverhalten bei 5% und 10%-iger Beimischung erkennbar verstärkt worden. Nach 20 s Mikrowellenbestrahlung stieg die Oberflächentemperatur von ca. 90°C im Mittel auf 110°C bzw. 120°C (5% bzw. 10% BHF-Pulver Zugabe).

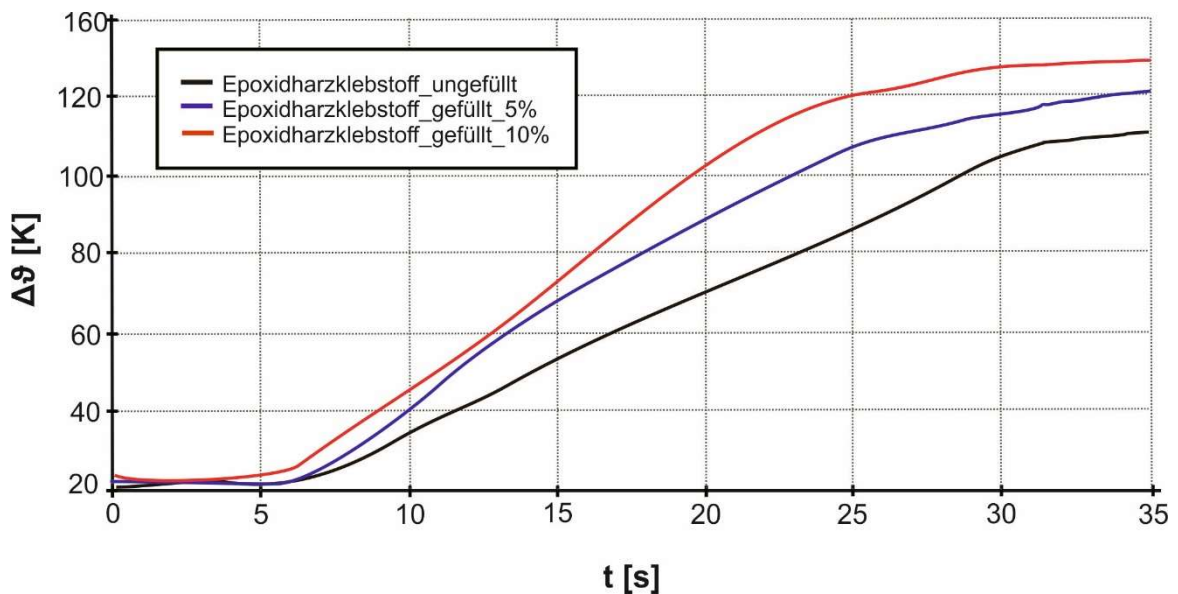


Abb. 69: Erwärmungskurven von gefülltem Epoxidharzklebstoff (Lo 95) bei 0%, 5% und 10%-iger Befüllung mit BHF-Pulver im Mikrowellenfeld bei 2,45 GHz

Auch für das „Knet-Reparaturkit“-Epoxidharz ist eine Erwärmung mittels Mikrowellenstrahlung hervorruft ohne das Bindemittel zu zerstören (s. Abb. 70). Gleichwohl wie die Zugabe des BHF-Pulvers bei dem Epoxidharzklebstoff (Lo 95) zu einer Steigerung der Strahlungsaufnahme führte, hat auch bei dem „Knet-Reparaturkit“-Epoxidharz eine erhöhte Temperaturentwicklung stattgefunden. Herstellerangaben nach ist die Aushärtung bei 23°C innerhalb von 10 Minuten beendet. Durch Bestrahlung, mit einhergehender Erwärmung konnte diese Zeitspanne auf unter 2 Minuten herabgesetzt werden. Durch Zugabe des BHF-Pulver lag die Aushärtungsdauer bei 1 - 2 Minuten.

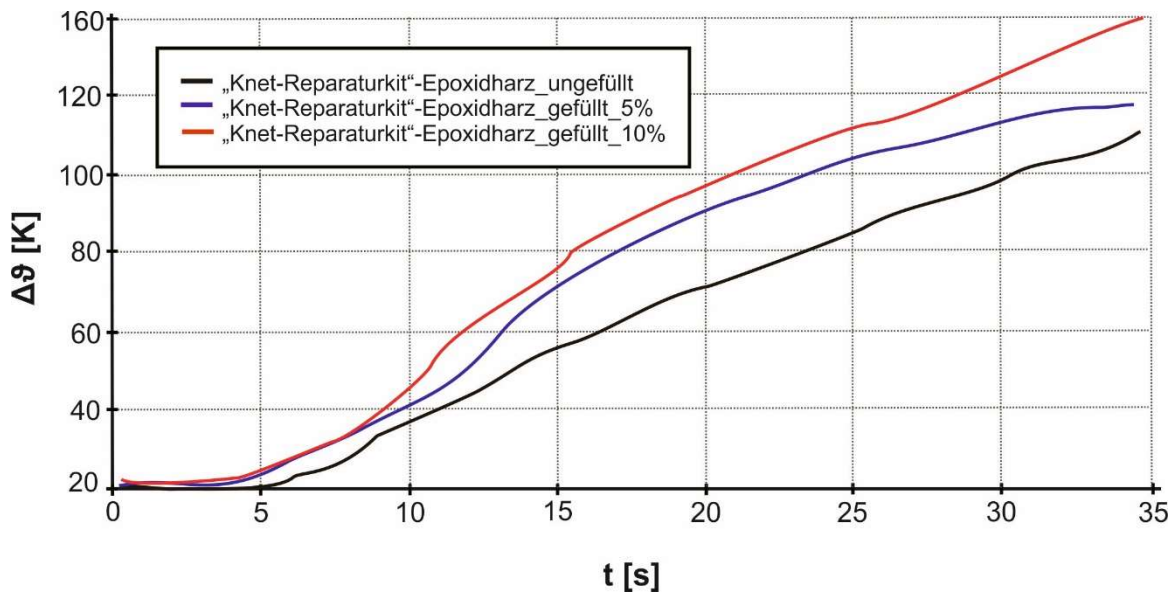


Abb. 70: Erwärmungskurven von gefülltem „Knet-Reparaturkit“-Epoxidharz bei 0%, 5% und 10%-iger Befüllung mit BHF-Pulver im Mikrowellenfeld bei 2,45 GHz

Die Abschlussuntersuchungen wurden mit dem hochfesten Schmelzharz durchgeführt. Bei diesen hat sich das geringste Absorptionspotential bei gleichzeitig konstantesten Verlaufskurven herausgestellt (s. Abb. 71).

Bei gleichen Volumina wird durch Zugabe des BHF-Pulvers eine Erhöhung der Strahlungsabsorption erreicht. Die 5%-ig befüllten Messproben führten im gleichen Zeitraum zu Absoluttemperaturen von 100°C im Vergleich zu 60°C des ungefüllten Klebstoffes. Die Temperaturentwicklung reicht bei einer anfänglichen Schmelztemperatur von 120°C allerdings noch nicht aus um das Adhäsiv verarbeitbar zu machen. Erst durch Zugabe von 10% (und mehr) wird die Schmelztemperatur nach 70 Sekunden erreicht.

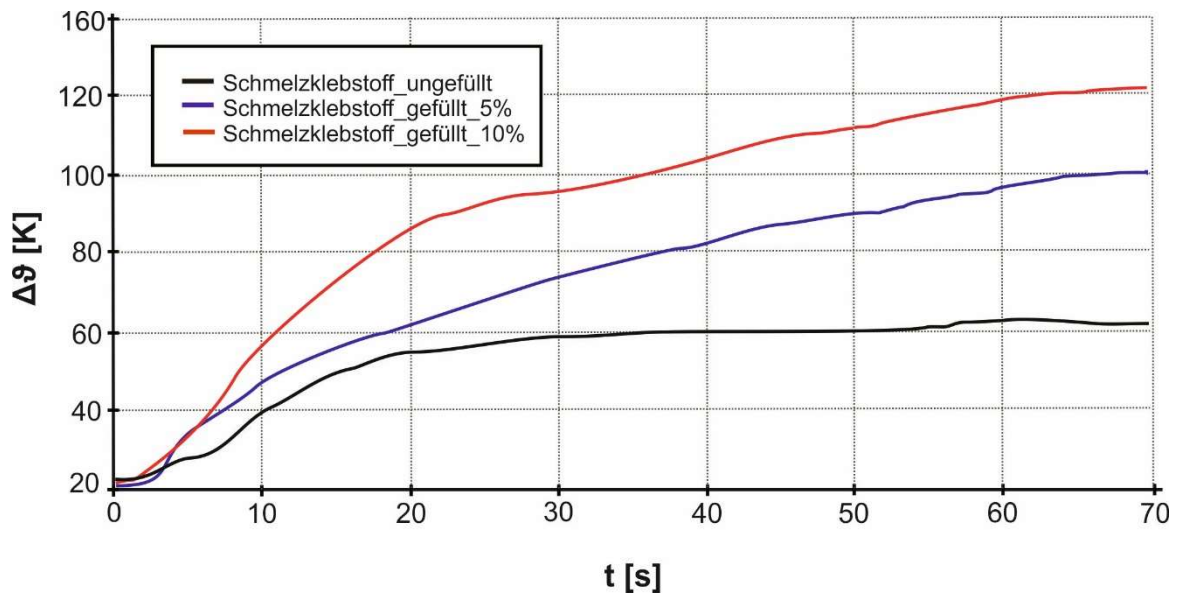


Abb. 71: Erwärmungskurven von gefülltem Schmelzklebstoff bei 0%, 5% und 10%-iger Befüllung mit BHF-Pulver im Mikrowellenfeld bei 2,45 GHz

## 6.2.4 Fazit

Die Ergebnisse zeigen einen klaren Einfluss des Ti-substituierten BHF-Pulvers bei Zugabe in unterschiedliche wärmehärtende bzw. wärmeschmelzende Adhäsive ermittelt. Neben Ergebnissen zu den Eigenschaftsänderungen der Strahlungs- beziehungsweise Wärmeaufnahme im elektromagnetischen Wechselfeld der Mikrowellen, konnten ebenso Aussagen über den Einfluss auf die Steifigkeitsentwicklung durch Zugabe des Pulvers getroffen werden.

Die Anreicherung des Ti-substituierten BHF-Pulvers führte bei allen untersuchten Klebstoffen zu einer beschleunigten bzw. gesteigerten Wärmeaufnahme durch Mikrowellenbestrahlung. Der Epoxidharzklebstoff (Lo 95) wies eine um bis zu 33% gesteigerte Oberflächentemperatur bei gleicher Messzeit auf.

Bei den untersuchten Silikondichtmitteln konnte sogar eine Temperaturerhöhung um bis zu 50% festgestellt werden, woraus sich eine stark verkürzte Vulkanisierungszeit ableiten ließe.

Für die zusätzlich untersuchten thermoplastischen Schmelzharze konnte mit der Kombination des Ti-substituierten BHF-Pulver die grundsätzliche Aufschmelzbarkeit ermittelt werden. Die Temperatureaufnahme ließ sich bei diesen sogar um bis zu 85% steigern.

Möglichkeiten für die Verbesserung des Zusammenspiels von Klebstoff und Mikrowellenabsorbierende BHF-Pulver könnten in der weiteren Erhöhung der Absorption und der Senkung des Steifigkeitseinflusses des Pulvers auf das Bindemittel gesehen werden. Ebenso könnte aber auch die noch geschicktere Auswahl geeigneter Adhäsive als wärmehärtende Variante mit geringerem dielektrischem Verhalten sein, um eine punktgenaue Mikrowellenaushärtung ausschließlich aufgrund der Zugabe des BHF-Pulvers sein.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1 Zusammenfassung

In Rahmen dieser Arbeit wurden Titan-substituierte Bariumhexaferritte in einer glasigen Matrix (Mol-%)  $40 \text{ BaO} + 33 \text{ B}_2\text{O}_3 + (27-2x) \text{ Fe}_2\text{O}_3 + x \text{ TiO}_2$  mit  $x \leq 9$  durch Schnellkühlung der Schmelze und anschließender bottom-up-Steuerung der Keimbildung und des Kristallwachstums (Glaskristallisationstechnik) bei systematischer Änderung der Substitution von  $\text{Fe}^{3+}$  durch  $\text{Ti}^{4+}$  Ionen hergestellt. Die Ergebnisse aus der Fachliteratur und erste Untersuchungen am Fachgebiet Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe der TU Ilmenau wiesen auf ein großes Potenzial von Bariumhexaferritpulvern mit  $\text{Ti}^{4+}$ -Substitution für die Absorption hochfrequenter elektromagnetischer Felder im Mikrowellenbereich hin. Dabei bietet die Glaskristallisation die Möglichkeit, substituierte BHF-Kristalle nur mit einer vierwertigen Kationenart zu erzeugen. Mit der bewussten Erhöhung des  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteils in der Schmelze und der Steuerung der  $\text{Fe}^{2+}$ -Oxidation während der Temperung wurden Vergrößerungen der  $\text{Ti}^{4+}$ -Substitutionsrate und damit Erhöhungen der elektromagnetischen Absorption der BHF-Pulver erreicht.

Die Untersuchungen zur Thermokinetik, die die Kinetik der bei der Kristallisation ablaufenden Reaktionen analysiert, zeigen, dass für die Kristallisation von Bariumhexaferrit eine Gesamtaktivierungsenergie von  $311,7 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}$  in der glasigen Matrix mit den oben angeführten Zusammensetzungen erfordert. Diese Energie wurde mittels des ASTM E698-Verfahrens bestimmt.

Bei der Substitution von  $\text{Fe}^{3+}$  durch  $\text{Ti}^{4+}$  in Bariumhexaferritpulvern ist die Gitterplatzbelegung für die indirekten Austauschwechselwirkungen zwischen den Kationen  $\text{Fe}^{3+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  über Sauerstoffionen  $\text{O}^{2-}$  entscheidend. Mittels Mößbauerspektroskopie bei Raumtemperatur wurde festgestellt, dass die  $\text{Ti}^{4+}$  Ionen bevorzugt die 2a (oktaedrische Koordination) und 2b (trigonal bipyramidaler) Gitterplätze besetzen. Abhängig vom Substitutionsgrad werden dann ab  $x \geq 1,8 \text{ Mol-\% TiO}_2$  die  $4f_2$  (oktaedrische Koordination) und  $4f_1$  (oktaedrische Koordination) Gitterplätze besetzt. Mit höheren Schmelzsubstitutionen  $x \geq 5,4 \text{ Mol-\% TiO}_2$  gibt es Ungenauigkeiten im Messfit, weil die synthetisierten Pulver eine weitere nicht ferromagnetische Phase  $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$  erhalten.

Die Anwesenheit von  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Ti}^{4+}$  im Bariumhexaferrit sind die Ursache der Änderung des magnetischen Verhaltens. Die Koerzitivfeldstärke  $\mu H_c$  verringert sich mit der Steigerung der Substitutionsrate. Die BHF-Pulver werden weichmagnetischer. Dadurch sinkt die magnetische Anisotropie und somit die ferromagnetische Resonanzfrequenzen sodass aus Mikrowellenfeldern mit der Frequenz von 2,45 GHz Leistung absorbiert wird. Allerdings sinkt auch die Sättigungsmagnetisierung  $M_s$ , wenn die Konzentration von  $\text{Ti}^{4+}$  erhöht wurde. Das heißt, bei der Glaskristallisationstechnik die  $\text{Ti}^{4+}$ -Ionen nicht nur die  $4f_2$  Gitterplätze besetzten, sonst müsste  $M_s$  zunehmen.

Die röntgenografischen Untersuchungen zeigen, dass die hexagonale Struktur der BHF-Pulver trotz der Titansubstitution beibehalten wird. Aber mit Steigerung der Titansubstitution  $x \geq 4,6$  Mol-%  $\text{TiO}_2$  entsteht eine neue Phase, welche dem nicht ferromagnetischen, hexagonalen  $\text{BaTi}_6\text{O}_{13}$  entspricht.

Titan substituierte BHF-Pulver mit großer Substitutionsrate erwärmen sich im Mikrowellenfeld bei 2,45 GHz mit Aufheizgeschwindigkeiten bis 40 K/s aufgrund der Absorption von Mikrowellenleistung. Die Erwärmungsgeschwindigkeit hängt im Wesentlichen von der Substitution von  $\text{Fe}^{3+}$  durch  $\text{Ti}^{4+}$  in das BHF-Gitter und die Bildung der dielektrischen Phase ab.

Eine Glasphase mit Eisen wurde bestätigt. Mit der bewussten Erhöhung des  $\text{Fe}^{2+}$ -Anteils in der Schmelze und der Steuerung der  $\text{Fe}^{2+}$ -Oxidation während der Temperung sind bei der Glaskristallisationstechnik Vergrößerungen der  $\text{Ti}^{4+}$ -Substitutionsrate und damit Erhöhungen der elektromagnetischen Absorption der BHF-Pulver.

Die Mikrowellenabsorption prädestiniert die synthetisierten BHF-Pulver für

- a) maßgeschneiderte Absorbermaterialien im Mikrowellenbereich für großflächige Auskleidungen in Gebäuden, Fahrzeugen und Flugzeugen zur Reduktion der Expositionen von Mikrowellen und/oder zur Verringerung der Störpegel von elektronischen Geräten sowie von Bauelemente zur Sicherung ihrer elektromagnetische Verträglichkeit und
- b) Mikrowellen induzierte Verklebungen mit *Bond/ Disbond-on-Command Klebstoffen* zur Herstellung schneller und sicherer Verbindungen ohne kritische Montagezustände durch kurze Aushärtezeiten,
- c) Optimierung von Fügeverfahren durch steuerbaren Leistungseintrag in den Klebstoff, sowie
- d) zum kontrollieren Rückbau bzw. Reparatur von beschädigten Bauelementen.

## 7.2 Ausblick

Der Markt zur Abschirmung von elektromagnetischer Strahlung im Frequenzbereich  $> 1$  GHz durch Absorption mit ferrimagnetischen Materialien wird national und international nach wie vor nicht abgedeckt. Man kann allerdings davon ausgehen, dass dieses Marktsegment durch wachsende drahtlose Kommunikationstechniken und erfolgreiche industrielle Anwendungen von Mikrowellentechniken bis hin zu medizinischen Applikationen weiter zunehmen wird. Dabei kommen unterschiedliche Herstellungsverfahren zum Einsatz, welche zum Teil für die Herstellung von Pulvermengen  $> 1$  kg nicht geeignet sind (z.B. Hydrothermalsynthese, Sol-Gel-Verfahren) oder die nur unzureichende Kristallperfektionen gewährleisten und somit schlechtere magnetische Eigenschaften realisieren (z.B. keramisches Herstellungsverfahren). Die Herstellung von Ti-substituierten BHF-Pulvern mittels der Glaskristallisationstechnik wurde im Labormaßstab erfolgreich getestet. Lösungsansätze für die industrielle Produktion sind vorhanden [16]. Allerdings muss hierbei zur Reduzierung der Herstellungskosten der Edelmetalleinsatz für die Schmelzanlage signifikant gesenkt werden. Weiter zu untersuchen sind die Realisierbarkeit ähnlicher elektromagnetischer Eigenschaften über andere, preiswertigere Synthesewege, wie die Mischoxid-Technik (= keramischer Weg), die gleichzeitige Verdampfung und Kondensation von unlegierten Stählen in Wasser durch kontrollierte Entladungen (electroerosion dispersion) und/ oder die Nutzung von geeigneten, eisenhaltigen Abfallprodukten, wie Schlacken aus Stahlwerken als Beimischung. Hierzu gibt es in der Arbeitsgruppe „Werkstoffforschung in oder mit Magnetfeldern“ der TU Ilmenau neue Untersuchungsansätze [135-137].

Für die Erschließung der Eigenschaftspotenziale von BHF-Pulvern und ihren maßgeschneiderten Einsatz in Applikationen der EMV ist die systematische Beschreibung des Syntheseprozesses unter Berücksichtigung aller Einflussgrößen im gesetzmäßigen Zusammenhang mit den sich einstellenden elektrischen Parametern Permeabilität und Permittivität unerlässlich. Dabei ist für Proben, die aus mehreren Stoffen bestehen oder die wie Pulverpressungen Lufteinschlüsse aufweisen, eine Korrektur nötig, um diese Einflüsse zu eliminieren. Dabei liefert das jeweilige Messverfahren die effektiven Werte des unbekannten Materials aus der Kenntnis der Zusammensetzung der Mischung und Anwendung einer geeigneten Mischungsregel (von der Art der Mischung abhängig).















## Anhang 6: Gemengeberechnung für Ti6\_01 Primärschmelzen ( 6,4 Mol-% TiO<sub>2</sub>)

[illegible]









**Anhang 10:** Durchführung der potentiometrische Cerimetrie

Eine Abschätzung / Berechnung (TGA) des  $\text{Fe}^{2+}$  Gehaltes ist sinnvoll, da sich daraus die günstigste Probeneinwaage bestimmen lässt. Hierbei sollte ein Verbrauch an Maßlösung bei etwa 10 ml – 15 ml liegen (in diesem Bereich ist der Bürettenfehler am kleinsten).

Nach der Einwaage der (trockenen) Probe in den Dreihalskolben ist dieser ca. 10 min mit Argon (Stickstoff) zu spülen. Danach erfolgt (weiterhin unter Argon (Stickstoff)) die Zugabe von ca. 100 ml 6,5 M HCl (gasfrei). Der Dreihalskolben wird an die Kühlschlange angeschlossen und das Probenmaterial am Siedepunkt der Säure ca. 1 h unter Argon (Stickstoff) Spülung gelöst.

Nach dem Lösen lässt man die Probe auf Raumtemperatur abkühlen und säuert durch Zugabe von 20 ml 40-%iger  $\text{HClO}_4$  und 100 ml bidestillierten  $\text{H}_2\text{O}$  an.

Achtung: Beide Elektroden müssen in die zu messende Lösung tauchen!

Nun wird die 25 ml Bürette mit der vorbereiteten 0,01 M Maßlösung gespült und anschließend gefüllt. In den Dreihalskolben werden die gereinigte Pt-Elektrode sowie die mit etwas bidestillierten  $\text{H}_2\text{O}$  abgespülte Kalomel-Elektrode eingesetzt. Der Einsatz eines Magnetrührers während der Titration ist empfehlenswert.

**Herstellung Maßlösung: 0,01 M Cer-IV-Sulfatlösung**

- Herstellung verdünnte  $\text{HClO}_4$ :

10 ml 40-%ige  $\text{HClO}_4$  in 100 ml Messkolben pipettieren und mit bidestillierten  $\text{H}_2\text{O}$  (gasfrei) auf 100 ml auffüllen.

- Herstellung Maßlösung:

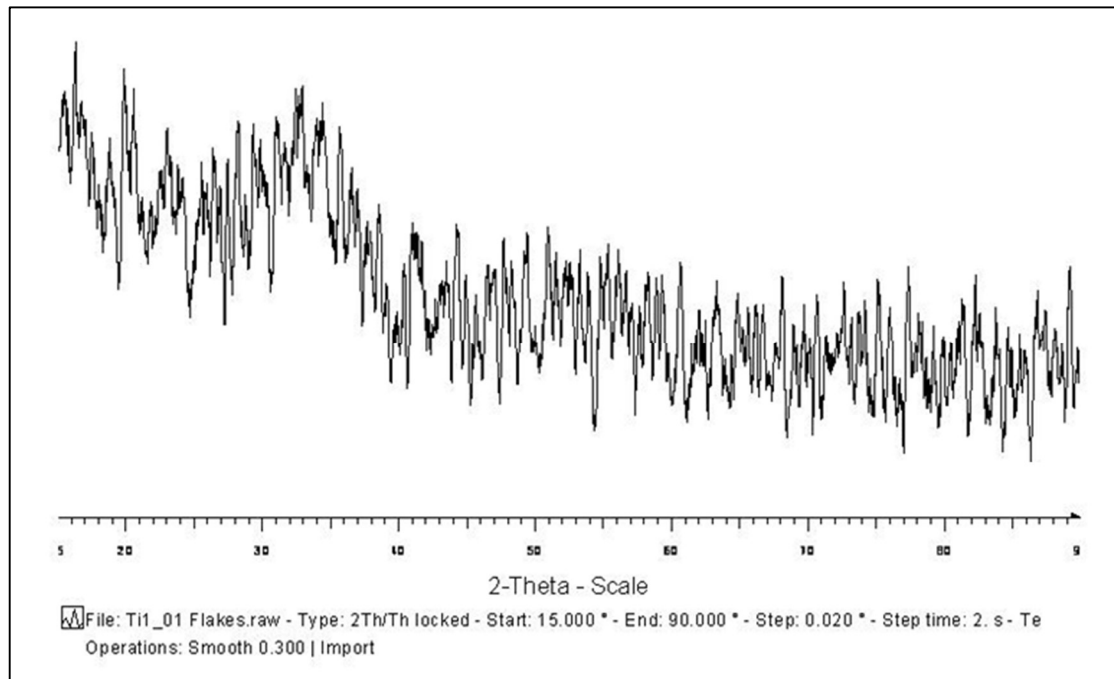
10 ml 0,1 M  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  – Lösung in einen 100 ml Messkolben pipettieren und mit der verdünnten  $\text{HClO}_4$  – Lösung auf 100 ml auffüllen.

Achtung: Diese Lösung ist nur am Herstellungstag verwendbar!

Der Messkolben mit der verdünnten Maßlösung wird mit Alufolie eingewickelt, um die Lösung vor Lichteinfall zu schützen.

**Anhang 11:** Röntgendiffraktogramm des Ti1\_01 Flakes

(Co<sub>Kα</sub> - Strahlung,  $\lambda = 1,78897$  nm)



**Anhang 12:** ICP-OES Ergebnisse der Flakes, Mittelwerte und relative Abweichungen von den theoretischen Werten

Probe (Flakes)	Element	Konzentration [Mol-%]		relative Abweichung (%)
		Theoretisch	ICP-OES	
Ti0_01	Ba	10,53%	14,09%	33,84%
	Fe	14,21%	17,39%	22,35%
	B	17,37%	20,43%	17,59%
	O	57,89%	48,09%	-16,93%
	Ti	0,00%	0,01%	
Ti1_01	Ba	10,63%	11,31%	6,38%
	Fe	13,39%	14,08%	5,19%
	B	17,53%	17,72%	1,10%
	O	42,03%	56,38%	34,13%
	Ti	0,48%	0,51%	5,81%
Ti3_01	Ba	10,73%	13,75%	28,19%
	Fe	12,55%	14,82%	18,08%
	B	17,70%	20,16%	13,90%
	O	58,05%	50,15%	-13,61%
	Ti	0,97%	1,12%	15,62%
Ti5_01	Ba	10,83%	12,65%	16,81%
	Fe	11,70%	12,87%	10,02%
	B	17,88%	19,67%	10,02%
	O	58,13%	53,24%	-8,41%
	Ti	1,46%	1,56%	7,12%
Ti6_01	Ba	10,89%	11,88%	9,06%
	Fe	11,22%	13,67%	21,88%
	B	17,97%	16,49%	-8,24%
	O	58,17%	55,91%	-3,89%
	Ti	1,74%	2,05%	17,51%
Ti7_01	Ba	10,94%	10,84%	-0,90%
	Fe	10,83%	10,40%	-3,99%
	B	18,05%	16,55%	-8,33%
	O	58,21%	60,38%	3,72%
	Ti	1,97%	1,84%	-6,64%
Ti9_01	Ba	11,05%	10,83%	-2,01%
	Fe	9,94%	10,11%	1,69%
	B	18,23%	16,81%	-7,78%
	O	58,29%	59,89%	2,75%
	Ti	2,49%	2,36%	-5,30%

**Anhang 13:** ICP-OES Ergebnisse der Pulver, Mittelwerte und relative Abweichungen von den theoretischen Werten

Probe (Pulver)	Element	Konzentration [Mol-%]		relative Abweichung (%)
		Theoretisch	ICP-OES	
Ti0b_01	Ba	3,13%	3,88%	23,98%
	Fe	37,50%	47,59%	26,91%
	B			
	O	59,38%	48,51%	-18,31%
	Ti	0,00%	0,02%	-
Ti1b_01	Ba	3,11%	3,99%	28,29%
	Fe	35,97%	43,60%	21,22%
	B			
	O	59,64%	51,67%	-13,36%
	Ti	1,29%	0,74%	-42,94%
Ti3b_01	Ba	3,09%	4,01%	29,69%
	Fe	34,36%	35,35%	2,87%
	B			
	O	59,91%	57,84%	-3,46%
	Ti	2,65%	2,81%	6,07%
Ti5b_01	Ba	3,06%	4,05%	32,27%
	Fe	32,65%	31,25%	-4,29%
	B			
	O	60,20%	60,91%	1,18%
	Ti	4,08%	3,79%	-7,12%
Ti6b_01	Ba	3,05%	2,69%	-11,78%
	Fe	31,66%	26,87%	-15,13%
	B			
	O	60,37%	65,90%	9,15%
	Ti	4,92%	4,54%	-7,69%
Ti7b_01	Ba	3,04%	3,71%	21,91%
	Fe	30,84%	32,05%	3,93%
	B			
	O	60,51%	58,50%	-3,32%
	Ti	5,61%	5,74%	2,36%
Ti9b_01	Ba	3,01%	5,50%	82,75%
	Fe	28,92%	24,44%	-15,49%
	B			
	O	60,84%	64,02%	5,23%
	Ti	7,23%	6,04%	-16,52%

Berechnungsweg zur Berechnung der Substitutionsraten x in  $\text{BaFe}^{3+}_{(12-2x)}\text{Fe}^{2+}_x\text{Ti}^{4+}_x\text{O}_{19}$  für Schmelzsubstitution 5,4 Mol-%  $\text{TiO}_2$ .

Elementverteilung Schmelze / Flakes							Elementverteilung Pulver							
	Element in Mol	Sauerstoff in Mol	Element Mol-%	Sauerstoff Mol-%	Masse des Elements in g	Masse-% Element		Element in Mol	Elemente in Mol-% (ohne O)	Sauerstoff in Mol	x in Summen- formel	Masse des Elements in g	Masse des Sauerstoffes in g	Masse-% Element im Pulver
Ba	0,400	0,4000	10,83%	10,83%	54,931	44,62%	Ba	0,04050	7,6923%	0,0405	0,9796	5,5617		17,2%
Fe	0,432	0,6480	11,70%	17,55%	24,126	19,60%	Fe	0,43200	82,0513%	0,6480	10,4490	24,1259		74,8%
B	0,660	0,9900	17,88%	26,81%	7,135	5,80%								
Ti	0,054	0,1080	1,46%	2,93%	2,586	2,10%	Ti	0,05400	10,2564%	0,1080	1,3061	2,5855		8,0%
				Sauerstoff	34,335	27,89%	O			0,7965	19,2653	Masse sauerstoff	12,7435	
	1,546	2,1460	41,87%	58,13%	123,112	100%		0,52650	100,0000%	1,32300	32,0000	32,2732	45,0167	100,0%
	Summe	3,6920	Summe	100,00%										

### Theoretisch Mol Berechnung in Pulver:

**Mol Fe:** 21,6 Mol-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   
 $0,216 \cdot 2 = 0,432$  Mol Fe

**Mol Ti:** 5,4 Mol-%  $\text{TiO}_2$   
 $0,054$  Mol Ti

**Mol Ba:** (Mol Fe+Mol Ti)/12  
 $0,041$  Mol Ba

### Mol O

$\text{Fe}_2\text{O}_3$   
 $3(0,216 \text{ Mol Fe}) +$

$\text{TiO}_2$   
 $2(0,054 \text{ Mol Ti}) +$

$\text{BaO}$   
 $1(0,041 \text{ Mol B})$

x in  $\text{BaFe}^{3+}_{(12-2x)}\text{Fe}^{2+}_x\text{Ti}^{4+}_x\text{O}_{19}$ :

$32 \cdot \text{Mol Fe} / (\text{Mol Fe} + \text{Mol Ti} + \text{Mol Ba} + \text{Mol O}) = 10,45$ ,  $\text{Mol Fe}^{2+} = \text{Mol Ti}^{4+}$ ,  $\text{Mol Fe}^{3+} = \text{Mol Fe} - \text{Mol Fe}^{2+}$

$32 \cdot \text{Mol Ti} / (\text{Mol Fe} + \text{Mol Ti} + \text{Mol Ba} + \text{Mol O}) = 1,31$

$32 \cdot \text{Mol Ba} / (\text{Mol Fe} + \text{Mol Ti} + \text{Mol Ba} + \text{Mol O}) = 0,98$

$32 \cdot \text{Mol O} / (\text{Mol Fe} + \text{Mol Ti} + \text{Mol Ba} + \text{Mol O}) = 19,27$

### Experimental x Berechnung (ICP):

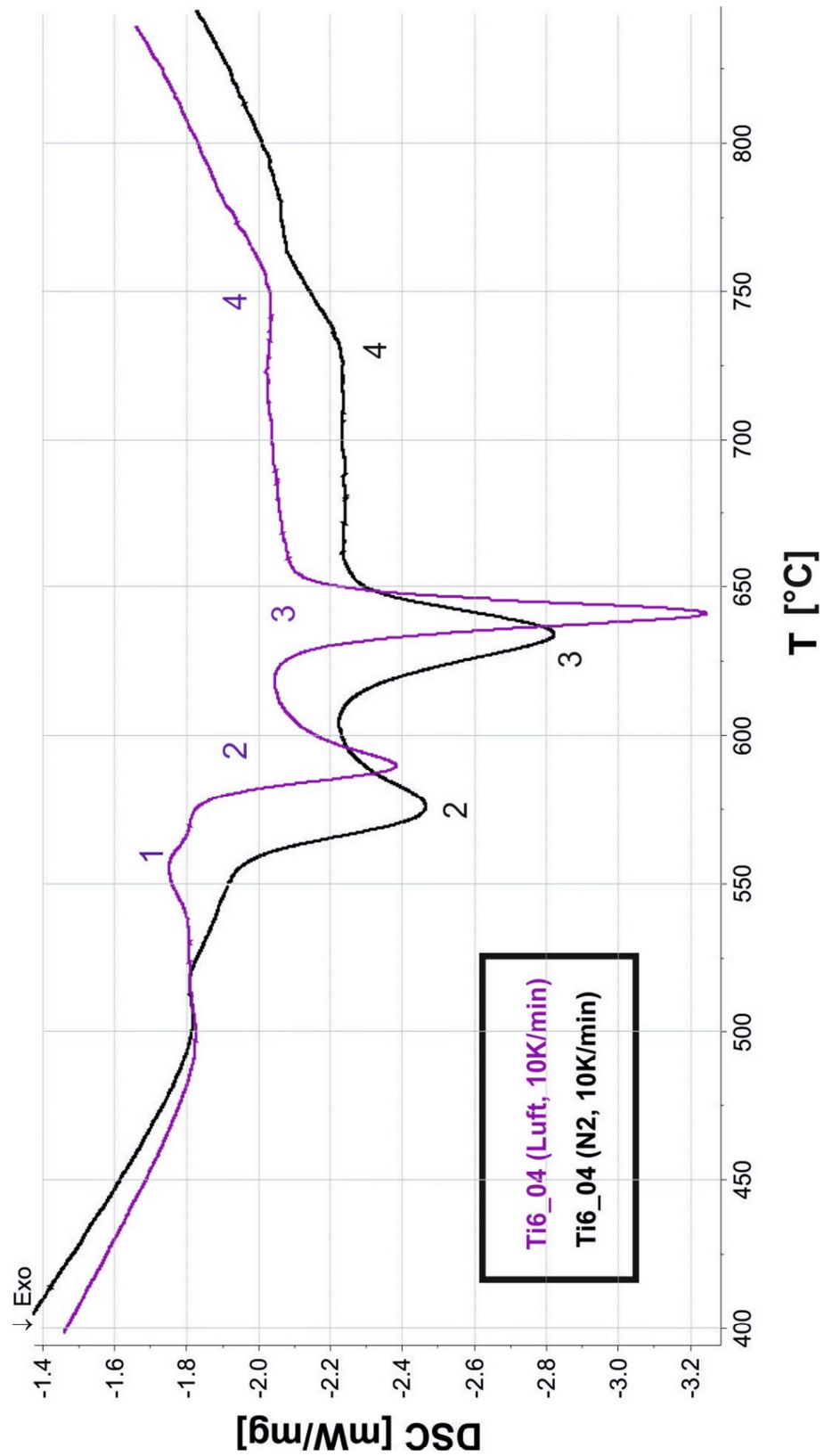
Für 1200 mg/l der Pulver (ICP-Ergebnisse) ist das Sauerstoff in mg/l berechnet und dann die Molen der Elemente berechnet (s. in der Tabelle: Pulver in Lösung).

### Experimental x Berechnung (ICP) keine 2. Phase:

Die Molen der Elemente werden aus den ICP-Ergebnissen berechnet, und die Molen des Sauerstoffs werden stöchiometrisch berechnet (s. in der Tabelle: Pulver).

Pulver in Lösung									
	ICP mg/l	PM g/mol	mol/l	% Mol(ICP)	%Masse(ICP)				
Ba	193,00	137,327	0,0014054	10,35%	22,39%				
Fe	606,00	55,847	0,01085108	79,95%	70,30%				
B									
Ti	63,00	47,88	0,00131579	9,69%	7,31%				
Summe	862,00		0,01357227	1	1				
Pulver									
						x (ICP)	x (ICP) keine 2. phase	x (Theoretisch)	
Ba	193,00	137,327	0,0014054	4,047%	16,08%	0,04	1,30	1,33	0,98
Fe	606,00	55,847	0,01085108	31,250%	50,48%	0,31	10,00	10,25	10,45
B		10,811	0	0,000%	0,00%				
Ti	63,00	47,88	0,00131579	3,789%	5,25%	0,04	1,21	1,24	1,31
O	338,4	15,9994	0,02115079	60,913%	28,19%	0,61	19,49	19,18	19,27
Summe	1200,4000		0,03472306	100,00%	100,00%	1	32	32,00	32,00

**Anhang 14:** Vergleich der DSC-Signale für Ti6\_01 ( $x = 6,4$  Mol-%  $\text{TiO}_2$ ) in Stickstoff und Luftatmosphäre, aufgenommen mit Korundtiegel







**Anhang 16:** Hyperfeinstrukturparameter aus der gemessenen Mössbauerspektren in Abhängigkeit der Schmelzsubstitution x

Schmelz- substitution (Mol-%)	Temper- temperatur (°C)	Gitter- platz	Isomer shift $\delta$ (mms <sup>-1</sup> ) $\pm 0.03$	Quadrupol- verschiebung $\varepsilon$ (mms <sup>-1</sup> ) $\pm 0.03$	Hyperfein- feld $B_{hf}$ (Tesla) $\pm 0.02$	Breite der Linie $\Gamma$ (mms <sup>-1</sup> ) $\pm 0.02$	Flächen- belegung (%) $\pm 2$
<b>0</b>	840	12k	0,37	0,21	41,3	0,33	51,2
		4f <sub>1</sub>	0,28	0,11	48,7	0,26	16,9
		4f <sub>2</sub>	0,40	0,09	51,4	0,26	16,1
		2a	0,37	0,21	50,5	0,30	10,0
		2b	0,31	1,10	40,1	0,27	5,8
<b>3,6</b>	840	12k	0,38	0,20	41,3	0,44	39,8
		4f <sub>1</sub>	0,31	0,10	48,4	0,50	24,3
		4f <sub>2</sub>	0,40	0,08	50,8	0,30	11,7
		2a	0,43	0,18	36,1	1,00	14,9
		2b	0,51	1,15	37,9	0,32	3,8
		D1	0,18	2,11	-	0,32	2,9
		D2	0,32	0,62	-	0,55	2,6
<b>5,4</b>	800	12k	0,38	0,19	41,1	0,46	34,6
		4f <sub>1</sub>	0,31	0,09	47,4	0,52	18,9
		4f <sub>2</sub>	0,38	0,09	49,7	0,50	16,5
		2a	0,45	0,13	36,2	0,94	19,2
		2b	0,50	1,14	37,3	0,40	3,9
		D1	0,19	2,13	-	0,30	3,1
		D2	0,35	0,69	-	0,50	3,8

**Anhang 17:** Berechnung der Permeabilitäten ( $\mu'$ ,  $\mu''$ ) und Permittivitäten ( $\varepsilon'$ ,  $\varepsilon''$ ) aus den mit dem Transmission-Reflexion-Messverfahren ermittelten Impedanzen

Für die Berechnung der Permittivität, Permeabilität und Leitfähigkeit des Materials wird das Modell der Wellenimpedanz ( $Z_1$ ) einer planaren, isotropen Schicht benutzt. Es gilt:

$$Z_1 = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma + j\omega\varepsilon}}$$

mit  $\omega$  die Kreisfrequenz oder Winkelfrequenz.

Sofern die Welle sich in einem elektrisch nichtleitendem Material, wie die BHF-Pulver es sind, ausbreitet, d. h. für die  $\sigma = 0$  gilt, entfällt die Frequenzabhängigkeit und die Gleichung für die Wellenimpedanz solcher Schichten vereinfacht sich zu:

$$Z_1 = \sqrt{\frac{\mu}{\varepsilon}} = \sqrt{\frac{\mu_0 \cdot \mu_r}{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r}} = \sqrt{\frac{\mu_0 (\mu' + j\mu'')}{\varepsilon_0 (\varepsilon' + j\varepsilon'')}}$$

Die Reflexion  $\Gamma$  am Übergang in das Medium ergibt sich aus der zuvor gemessenen Wellenimpedanz der Luft (leere Messzelle) mit  $Z_0 = 377 \, \Omega$  und der gemessenen Wellenimpedanz des Mediums (gefüllte Messzelle)  $Z_1$  :

$$\Gamma = \frac{Z_1 - Z_0}{Z_1 + Z_0}$$

Für Transmission  $T$  im Medium gilt dann

$$T = e^{\omega\sqrt{\mu\varepsilon} \cdot d}$$

mit  $d$  die Schichtdicke.

**Anhang 18:** DLVO-Theorie [138]

Die Theorie basiert auf Abschätzungen der (London-) Van-der-Waals-Energie, die in der Regel attraktiv ist und der Energie aus der Überlappung der elektrischen Doppelschichten, die in der Regel repulsiv ist. Beide Energien sind eine Funktion des Partikelabstands.

Um die daraus folgende Wechselwirkung von makroskopischen Körpern, von zwei unpolaren Teilchen, zu erhalten, müssen alle atomaren Wechselwirkungen aufsummiert werden. Die Lösungen ermittelte Hamaker für diverse wechselwirkende Körper [138]. Die exakte Lösung der Van-der-Waals-Wechselwirkung (Anziehungsenergie ( $V_A$ )) zweier Kugeln lautet:

$$V_A = \frac{A_{12}}{6} \left[ \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right] \text{ mit } s = \frac{R}{r}$$

und die Näherung für zwei Kugeln mit geringem Abstand  $H$  ist:

$$V_A = \frac{-A_{12}r}{12H} \text{ mit } H = R - 2r$$

Dabei ist  $A_{12}$  die Hamakerkonstante. Sie ist abhängig vom Material der wechselwirkenden Partikel und vom Dispergiermittel. Der Radius der Partikel ist  $r$ ,  $H$  der Abstand zwischen den Partikeln und  $R$  der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Partikel.

Die Repulsion zweier Partikel entsteht durch die Wechselwirkung der Doppelschichten beider Partikel. Aufgrund der Nähe der Partikel erhöht sich die Ionenkonzentration, wodurch ein entgegenwirkender osmotischer Druck entsteht. Das dadurch verursachte Brown'sche Bombardement wirkt einer Annäherung der Partikel entgegen. Die Herleitung beruht auf dem Gouy-Chapmann-Modell, dass die Stern'sche Schicht vernachlässigt. Der Ausdruck für die Lösungen der Wechselwirkungen zwischen zwei Kugeln muss aus den exakten Lösungen für zwei parallele Platten nach Derjaguin angenähert werden [138]. Dies bedeutet, dass das Potential an jedem Punkt zwischen den beiden Partikeln gleich der Summe der Einzelpotentiale ist. Für die Abstoßungsenergie ( $V_R$ ) zweier sphärischer Partikel gilt:

$$V_R = \frac{32 \pi k_B^2 T^2 \epsilon \epsilon_0}{z^2 e_l^2} \gamma^2 e_l^{-kH}$$

mit  $\varepsilon$  der Permittivitätszahl,  $\varepsilon_0$  Permittivität des Vakuums,  $\kappa$  dem Debye-Hückel Parameter,  $k_B$  der Boltzmannkonstante,  $z$  der Wertigkeit der Ionen,  $H$  dem Abstand der Partikeln und  $e_l$  der Elementarladung;  $\gamma$  errechnet sich aus:

$$\gamma = \frac{\exp\left(\frac{ze_l\Psi_0}{2k_BT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{ze_l\Psi_0}{2k_BT}\right) + 1}$$

mit  $\Psi_0$  dem Nernst Potential

Die gesamte Wechselwirkung zweier Partikeln  $V$  erhält man durch Addition der anziehenden  $V_A$  und abstoßenden  $V_R$  Wechselwirkungsenergien.

$$V = V_A + V_R$$

## Literatur

1. Schwarz, Rohde, *Die Welt zwischen 3 GHz und 300 GHz: Services und Anwendungen*, Neues 199/09 2009.
2. Stever H., Kuhn J., Otten C., Wunder B., Harst W., *Verhaltensänderung unter elektromagnetischer Exposition*. Pilotstudie, 2005, S. 1-24.
3. Heine M., *WLAN- Fehlersuche und-Messtechnik. Luft-Analyse*. Network Computing, 2004, S. 32-35.
4. Stus P., Meyr M., *Qualitativ hochwertiges metallisiertes Textilgewebe für EMI\_Abschirmdichtung*. Laire Technologies, 2009, S. 1-5.
5. *Isolationsfolien zum Schutz vor thermischer, optischer und elektromagnetischer Strahlung sowie vor Gasen*. Produktinformation T272, Aerospace GmbH.
6. Shinagawa S., Kumagai Y., Urabe K., Kannbe T., *Conductive papers with metallized fibers for EMI shielding*. Proceedings International Paper Physics Conference 1991, S. 535-553.
7. *Klebebänder zur Abschirmung. Adhäsion - Kleben & Dichten 47.*, Nr. 7/8, 2003, S. 43.
8. *Abschirmtapete „Chagall“*. Produktinformation vom 01.10.03, Biologa Elektrotechnik GmbH Co. KG, Hohentengen –Stetten. [www.biologa.de](http://www.biologa.de).
9. Zhang B., Feng Y., Xiong, J., Yang Y., Lu H., *Microwave-absorbing properties of deaggregated flake-shaped carbonyl-iron particle composites at 2-18 GHz*. IEEE Transactions on Magnetics, 2006. (42), S. 1778-1781.
10. Che R., Liang C., Shi H., Zhou X., Yang X., *Electron energy-loss spectroscopy characterization and microwave absorption of iron-filled carbon-nitrogen nanotubes*. Nanotechnology, 2007. (18), S. 1-6.
11. Bégard M., Bobzin K., Bolelli G., Hujanen A., Lintunen P., Lisjak D., *Thermal spraying of Co,Ti-substituted Ba-hexaferrite coatings for electromagnetic wave absorption applications*. Surface and Coatings Technology, 2009. (203), S. 3312-3319.
12. Pereira F., Santos M., Sohn R., Almeida J., Medeiros M., Costa M., Sombra S., *Magnetic and dielectric properties of the M-type barium strontium hexaferrite ( $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ ) in the RF and microwave (MW) frequency range*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2008. (20), S. 408-417.
13. Shepherd P., Mallick K., Green R., *Dielectric properties of cobalt substituted M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2007. (18), S. 527-534.
14. Narang S., Hudiaara I., *Microwave dielectric properties of M-Type barium, calcium and strontium hexaferrite substituted with Co and Ti*. Journal of Ceramic Processing Research, 2006. (7) S. 113-116.
15. Da Costa Lima R., Pinho M., Gregori M., Nunes R., Ogasawara T., *Effect of double substituted m-barium hexaferrites on microwave absorption properties*. Materials Science-Poland, 2004. (22), S. 245-252.
16. Halbedel B., Belau S., Jakob M., Hülsenberg D., Niemz F., Schulze T., Mooz M., Carl G., *Novel Ferrimagnetic Fibers and Fleeces for Innovative Applications*. 7th International Symposium "Alternative Cellulose", 2006, S. 155-167.
17. Halbedel B., Belau S., Jakob M., Hülsenberg D., Schadewald U., *Synthese und Anwendungen von maßgeschneiderten  $BaFe_{12-2x}A''_xB^{IV}_xO_{19}$ -Pulvern*. Cell, 2005. (82), S. 1-7.
18. Cho, H., Kim S., *M-hexaferrites with planar magnetic anisotropy and their application to high-frequency microwave absorbers*. Magnetics, IEEE Transactions on Magnetic, 1999. (35), S. 3151-3153.

19. An S., Choi W., Shim D., Kim I., *High magnetic performance in Al-substituted BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> by a wet chemical process*. Phys. Stat. Sol. (c) 1, 2004. (12), S. 3310-3314.
20. Kim, I., An S., Son J., *Magnetic Properties of Cr<sup>3+</sup> Substituted BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Powders Grown by a Sol-gel Method*. IEEE Transactions on Magnetics, 1999. (35), S. 3160-3162.
21. Schadewald U., Halbedel B., Romanus H., Hülsenberg D., *New Results of the Crystallization Behaviour of Hexagonal Barium Ferrites from a Glassy Matrix*. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2006 (37), S. 1-8.
22. Halbedel B., Naß M., *Absorbermaterialien für hochfrequente elektromagnetische Felder auf Basis von modifizierten Bariumhexaferritpulvern*. Thüringen Werkstofftag 2010, S. 169-175.
23. Belau S., Halbedel B., *Synthesis of Partial Mn<sup>2+</sup>/Ti<sup>4+</sup>-Substituted Single Crystalline Barium Hexaferriite Powders by Glass Crystallization Technique*. 10<sup>th</sup> International Conference and Exhibition of the European Ceramic Society 2007. S. 1-6.
24. Quiroz P., Halbedel B., *Synthesis and Characterization of Ti-doped Barium Hexaferriite Powders by Glass Crystallization Technique*. 54<sup>th</sup> IWK, 2009. S. 1-8.
25. Belau S., Halbedel B., *High coercive barium hexaferriite powders by partial Ba<sup>2+</sup>- and Fe<sup>3+</sup>-substitution for magnetic sensor applications*. 51<sup>st</sup> Internationales Wissenschaftliches Kolloquium Technische Universität Ilmenau, 2006. S. 1-6.
26. Rabe C., Halbedel B., Quiroz P., Schlayer D., *Untersuchung der relativen komplexen Permittivität und Permeabilität von modifizierten Bariumhexaferritpulvern unter Zusatz von Presshilfsmitteln im GHz-Bereich*, Thüringer Werkstofftag 2010. S. 161-168.
27. Townes W., Fang J., Perrotta A., *The crystal structure and refinement of ferrimagnetic barium ferrite , BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>*. Zeitschrift für Kristallographie, 1967. (125), S. 437-449.
28. Kojima H., *Fundamental Properties of hexagonal Ferrites: Magnetic structure*, Ferromagnetic Materials. 1982. S. 323-325.
29. Landé A., *Über die Größe der Atome*. Zeitschrift für Physik, 1920. 1(3), S. 191-197.
30. Collongues R., Gourier D., Kahn-Harari A., Lejus A., Thery J., Vivien D., *Magnetoplumbite-Related Oxides*. Annual Review of Materials Science, 1990. (20), S. 51-82.
31. Rösler, S., P. Wartewig, and H. Langbein, *Synthesis and characterization of hexagonal ferrites BaFe<sub>12-2x</sub>Zn<sub>x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (0 ≤ x ≤ 2) by thermal decomposition of freeze-dried precursors*. Crystal Research and Technology, 2003. (38), S. 927-934.
32. Fang J., Perrotta A., Towner W., *The crystal structure and refinement of ferrimagnetic barium ferrite, BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>*. Zeitschrift für Kristallographie, 1967. (125), S. 437-449.
33. Wartewig P., Krause M., Esquinazi P., Rösler S., Sonntag R., *Magnetic properties of Zn- and Ti-substituted barium hexaferriite*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999. (192), S. 83-99.
34. Toyoda T., Kitagawa K., Yamawaki K., Hanashima T., Sasaki S., Siddons P., *Site Preference Study of Ti-Mn and Ti-Co Substitution for Fe<sup>3+</sup> in Ba Hexagonal Ferrites by Means of X- ray Diffraction and Absorption Measurement*. Materials and Structures, 2004 (112), S. 318-323.
35. Fang C., Kools F., Metselaar R., With G., Groot R., *Magnetic and electronic properties of strontium hexaferriite SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> from first-principles calculations*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2003. (15), S. 6229-6237.
36. Heimke, G., *Temperature Dependence of the Saturation Magnetization of Ferrites with Magnetoplumbite Structure*. Journal of Applied Physics, 1960. (31), S. 271-272.
37. Pullar R., *Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferriite ceramics*. Progress in Materials Science, 2012(57), S. 1191-1334.

38. Smit J., Wijn H., *Ferrite: Die physikalischen Eigenschaften von ferrimagnetischen Oxyden unter besonderer Berücksichtigung ihrer technischen Anwendungen*. Philips Technische Bibliothek. 1962, S. 1-7.
39. Hering E., Modler K.-H., *Grundwissen des Ingenieurs* Fachbuchverlag Leipzig, 2007 (14. Auflage).
40. *TRIDELTA Hartferrite GmbH*.
41. Parker F., Berkowitz A., Slade S., *H<sub>K</sub> distributions and H<sub>c</sub> calculations for magnetic recording particles*. Journal of Applied Physics, 1994. 75(3), S. 1681-1688.
42. Cho, H., Kim S., *M-hexaferrites with planar magnetic anisotropy and their application to high-frequency microwave absorbers*. Magnetism, IEEE Transactions on Magnetic, 1999. (35), S. 3151-3153.
43. Huynen I., Goglio G., Pignard S., Radulescu A., Piraux L., Vanhoenacker D., Vander Vorst A., *A novel nanostructured magnetic planar substrate for wideband tunable microwave applications*. 29<sup>th</sup> European Microwave Conference, 1999. S. 367-370.
44. Qiu, J., et al., *Effect of aluminum substitution on microwave absorption properties of barium hexaferrite*. Journal of Applied Physics, 2005. (98), S. 1-5.
45. Michalowsky L., *Werkstoffe für Halbzeuge zur effektiven Absorption und Schirmung von Höchsthochfrequenzfeldern im Frequenzbereich 50 MHz bis 500 GHz* Zeitschrift der Leibniz-Sozietät e. V., 08/2010.
46. *Hochfrequenz-Abschirmfarbe "HSF52" - Eigenschaften und technische Daten*. 2004.
47. Zhang X., Hayward D., Mingos D., *Dielectric Properties of MoS<sub>2</sub> and Pt Catalysts: Effects of Temperature and Microwave Frequency*. Catalysis Letters, 2003. (88). S. 33-38.
48. Zhang X., Hayward D., *Applications of microwave dielectric heating in environment-related heterogeneous gas-phase catalytic systems*. Inorganica Chimica Acta, 2006. (359), S. 3421-3433.
49. Gilbert, T.L., *A phenomenological theory of damping in ferromagnetic materials*. IEEE Trans. Magn., 2004. 40(6), S. 3443–3449.
50. Seemann K., Klever H., *Determination of intrinsic FMR line broadening in ferromagnetic (Fe<sub>44</sub>Co<sub>56</sub>)<sub>77</sub>Hf<sub>12</sub>N<sub>11</sub> nanocomposite films*. J. Magn. Magn. Mater., 2010. 322(20), S. 2979-2983.
51. Seemann K., Klever H., *On the relation between the effective ferromagnetic resonance linewidth  $\Delta f_{\text{eff}}$  and damping parameter  $\alpha_{\text{eff}}$  in ferromagnetic Fe–Co–Hf–N nanocomposite films*. J. Magn. Magn. Mater., 2009. 321(19), S. 3149–3154.
52. Kachachi H., Garanin D., *Magnetic nanoparticles as many-spin systems*. Surface Effects in Magnetic Nanoparticles, Elsevier Science, 2003. S 75-104.
53. Gräbner, F., *EMV-gerechte Schirmung*, Magnetmaterialien für die Schirmung - Praxisbeispiele - Gerätedesign. Vieweg+Teubner Verlag. 2011.
54. Halbedel B., Belau S., *Erforschung der Zusammenhänge zwischen Eigenschaften, Zusammensetzung und Syntheseparametern von einkristallinen hartmagnetischen Ferritpulvern*. Schlussbericht, Teilprojekt im Verbundprojekt "Flexible ferrimagnetische Formkörper", im Wachstumskern „ALCERU-HIGHTECH", 29.09.2007. 03WKKL09A.
55. Shirk, B.T., *Magnetic Properties of Barium Ferrite Formed by Crystallization of a Glass*. Journal of the American Ceramic Society, 1970. (53), S. 192-196.
56. Autissier D., Rousselle D., Podembski A., *Hexaferrite M (Co,Ti) magnetic properties optimization*. Ceramic Transactions, 1998. (47), S. 321 –329.
57. Higuchi K., Naka S. Hirano S., *Synthesis and properties of Co<sup>2+</sup>Ti<sup>4+</sup> substituted barium hexaferrite by hydrolysis of organometallic compounds*. Adv. Ceram. Mater., 1998. 3(3), S. 278-281.
58. Yujie G., Yuanbin L., Liangying Z., Qing M., Min Z., Zhongwu L., Xingsen G., Junming L., *The effects of Co-Ti co-doping on the magnetic, electrical, and*

- magnetodielectric behaviors of M-type barium hexaferrites*. Aip Advances, 2013. (3), S. 115-122.
59. Novizal M., Rayhana E., *Effect of Substitution Ion Titanium and Mangan on the Microstructure, Magnet Properties and Microwave Absorption of Barium Hexaferrite with Milling and High-Pressure Ultrasonic Method*. International Journal of Mechanical & Mechatronics Engineering IJMME-IJENS, 2017. 17(03), S. 22-29.
  60. Turilli G., Rinaldi S., Deriu A., *Mn<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup> substituted barium ferrite*. Journal of Metals, Materials and Minerals. 1986. (59), S. 127-131.
  61. Melzer K., Lukasaik M., *Mößbauer study of the spin arrangement in BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> and BaCo<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>19</sub>*. Phys. Stat. Sol. , 1990, S. K35-K38.
  62. Sugimoto, S., Kondo S., Okayama K., Ota H., Kimura M., *M-type ferrite composite as a microwave absorber with wide bandwidth in the GHz range*. Magnetics, IEEE Transactions on, 1999. (35), S. 3154-3156.
  63. Turilli G., Rinaldi S., Deriu A., *NiTi substituted hexaferrites for magnetic recording*. IEEE Transactions on Magnetics, 1988. (24), S. 2146-2149.
  64. Jie L., Yinong L., Guokun M., Qiang L., *Low-temperature co-fired Ni-Ti co-substituted barium ferrites*. Journal of Composite Materials 2015. S. 1-6.
  65. Wartewig P., Kationenverteilung, magnetische Struktur und Austauschwechselwirkungen in ZnTi substituierten Bariumhexaferriten. Diss., Universität Leipzig, 1996.
  66. Vaishali V., Soman V., Kulkarni D., Vijay V., *Effect of substitution of Zn-Ti on magnetic and dielectric properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>*. Elsevier, Physics Procedia, 2014. (54), S. 30-37.
  67. Shengnan L., Pingyuan M., Xiaohu R., Guangliang X., *Sol-gel synthesis of copper(II) and titanium(IV) ions co-doped barium ferrite submicrometer crystals and their microwave absorption performanc*. J Mater Sci: Mater Electron, 2015. (26), S. 5310-5317.
  68. Slámá J., Gruskova A., Papanova M., Kevika D., *Properties of M-Type Barium Ferrite Doped by Selected Ions*. Journal of Electrical Engineering, 2005. (56), S. 21-25.
  69. Gornert P., Pfeiffer H., Sinn E., Müller R., Schuppel W., *Nanocrystalline M-type hexaferrite powders: preparation, geometric and magnetic properties*. IEEE Transactions on Magnetics, 1994. (30), S. 714-716.
  70. Wang C., Li L., Zhou J., Qi X., *High-frequency magnetic properties of Co-Ti substituted barium ferrites prepared by modified chemical coprecipitation method*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2002. (13), S. 713-716.
  71. Haga K., Kagotani T., Inomata K., *Electromagnetic wave absorption properties of Co-Ti substituted Ba M-type ferrite produced by a modified Chemical coprecipitation*. Materials Transactions, 2004. 45(8), S. 2606-2609.
  72. Ji K. Li Y., Cao M., *Mn, Ti substituted barium ferrite to tune electromagnetic properties and enhanced microwave absorption*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2016. 27(5), S. 1528-1535.
  73. Somani V., Kalita S., *Synthesis and characterization of nanocrystalline Barium Strontium Titanate powder via sol-gel processing*. Journal of Electroceramics, 2007. 18(1), S. 57-65.
  74. Marino-Castellanos P., Anglada-Rivera J., Cruz-Fuentes A., *Magnetic and microstructural properties of the Ti<sup>4+</sup>-doped Barium hexaferrite*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2004. (280), S. 214-220.
  75. Vanderah T., Loezos J., Roth R., *Magnetic Dielectric: Subsolidus Phase Relations in the BaO:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:TiO<sub>2</sub> System*. Journal of Solid State Chemistry, 1996. (121), S. 38-50.
  76. Siegrist T., Vanderah T.A., *Combining Magnets and Dielectrics: Crystal Chemistry in the BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> System*. Eur. J. Inorg. Chem., 2003. S. 1483-1501.



77. Lengauer C.L., Tillmans E., Hentschel G., *Batiferrite, Ba[Ti<sub>2</sub>Fe<sub>10</sub>]O<sub>19</sub>, A new ferromagnetic magnetoplumbite-type mineral from the Quaternary volcanic rocks of the western Eifel area, Germany*. Mineralogy and Petrology, 2001. (71), S. 1-19.
78. Brabers V., Stevens A., Dalderop J., Simsa Z., *Magnetization and magnetic anisotropy of BaFe<sub>12-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>19</sub> Hexaferrites*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 1999. (196-197), S. 312-314.
79. An S., Shim I., Kim C., *Mössbauer and magnetic properties of Co-Ti substituted barium hexaferrite nanoparticles*. Journal of Applied Physics, 2002. (91), S. 8465-8467.
80. [www.bundes-netzagentur.de](http://www.bundes-netzagentur.de).
81. Sugimoto, S., Haga K., Kagotani K., *Barium M-type ferrite as an electromagnetic microwave absorber in the GHz range*. Materials Transactions, JIM, 1998. (39), S. 1080-1083.
82. Kirmeier R., *Cellulose abgeleitete SiC-Faserkeramik für Wärmetechnikanwendungen*. PTS-Forschungsbericht, 2006. S. 1-33.
83. Halbedel B., *Massgeschneiderte, flexible, ferrimagnetische Verbundmaterialien für die Absorption elektromagnetischer Felder < 1 GHz*. EMV-Magazin, 2008. (1), S. 31-35.
84. Wang J., Vaidhyanathan B., Joomun N., Kilner J., Dimitrakakis G., Cross T., *Evidence for the Microwave Effect During Hybrid Sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 2006. 89(6). S. 1977-1984.
85. Varaporn T., Dumrong J., *Comparison between microwave and thermal curing of glass fiber-epoxy composites: Effect of microwave-heating cycle on mechanical properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2006. 102(2). S. 1059-1070.
86. Hilger I., et al., *Electromagnetic Heating of Breast Tumors in Interventional Radiology: In Vitro and in Vivo Studies in Human Cadavers and Mice*. Radiology, 2001. (218), S. 570-575.
87. Losito O., *An Analytical Characterization of Metal Foams for Shielding Applications*. Piers online, 2008. 4(8), S. 805-810.
88. Koledintseva M., DuBroff R., Rozanov K., Archambeault B., *Modeling of shielding composite materials and structures for microwave frequencies*. Progress In Electromagnetics Research B, 2009. (15), S. 197-215.
89. Jung-Sim R., Tae J., Sang-wook N., *Electromagnetic Shielding Effectiveness of Multifunctional Metal Composite Fabrics*. Textile Research Journal, 2008. (78), S. 825.
90. Hotta K., Watanabe Y., Hirose H., *Basic characteristics of the single layer type microwave absorber in X band using superconductor powder*. Advances in Science and Technology, 2006. (47), S. 93-97.
91. Wang L., Lui Y., *Preparation of electromagnetic shielding wood-metal composite by electroless nickel plating*. Journal of Forestry Research, 2006. 17(1), S. 53-56.
92. GfO Gesellschaft für Oberflächentechnik AG. [www.gfo-online.com](http://www.gfo-online.com)].
93. Less EMF Inc, 809 Madison Ave Albany, NY 12208, USA, Tel: 518-432-1550. [www.lessemf.com](http://www.lessemf.com)].
94. Chomerics, div. of Parker Hannifin Corp. 77 Dragon Court Woburn, MA 01888-4014, USA +(1) 781-935-4850, FAX +(1) 781-935-4318. [www.chomerics.com](http://www.chomerics.com)].
95. *Design Fundamentals*. Meeting the Shielding Challenges of Injection-Molded Plastics by Jim Skelly, Cybershield, 2008.
96. Biswas N., Baranwal R. K., Majumdar G., *Review of duplex electroless coatings and their properties*. Advances in Materials and Processing Technologies, 2018. 4(3), S. 448-465.
97. McMillan, P.W., *Glass-Ceramics*. Academic Press Inc. London, 1979.
98. Wolfram Höland, *Handbook of Advanced Ceramics, Materials, Applications, Processing and Properties*. 2013. S 371-381.
99. Chawla, K.K., *Ceramic Matrix Composites*. ed. B.V. Springer-Science+Business Media. 1997.

100. Hülsenberg D., Knauf O., Hamann B., *Superfine powder by melt quenching*. 1995. S. 1327-1334.
101. Knauf O., *Nutzung großer Abkühlungsgeschwindigkeiten zum Amorphisieren spontan kristallisierender oxidischer Schmelzen, dargelegt am System BaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. Dissertation, Technische Universität of Ilmenau, 1998.
102. Spauszus S., *Werkstoffkunde Glas*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1974.
103. Scholze, H., *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1988.
104. Petzold, *Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe: Charakteristik, Eigenschaften, Anwendungsverhalten*, ed. L. Dt. Verl. für Grundstoffindustrie. Leipzig 1992.
105. Varshenya A., *Fundamentals of Inorganic Glasses*, ed. I. Academic Press, San Diego, USA. 1994.
106. Hülsenberg D., Doppleb C., Knauf O., Lipfert R., *Einkristallines Bariumhexaferritpulver: Herstellung, Eigenschaften, Anwendung in der Mikrotechnik*. Keramische Werkstoffe, 1999. 4(9), S. 44.
107. Watanabe K., *Crystallisation kinetics of fine barium hexaferite, BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, particles in a glass matrix*. Phys. Chem. Glasses, 1999. 40(2), S. 75-78.
108. Wong-Ng W., Roth R. S., Vanderah T. A, McMurdie H. F, *Phase Equilibria and Crystallography of Ceramic Oxides*, Journal of Research of The National Institute of Standards and Technology, 2001, (106), S. 1097-1134
109. Köthen A., *Thermoanalytische Methoden*. 2010. S. 1-65.
110. Wilthan B., *Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität von Stoffen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie*. Diplomarbeit, Technischen Universität Graz, 2002. S. 1-53.
111. Robert S., *Thermal Analysis of Materials*, ed. I. Marcel Dekker. New York. 1994.
112. Chambers C., *Modern Inorganic Chemistry*: Rhadon-Butterworth & Co (Publishers) Ltd. 1975.
113. Dienstmaier J., *Einfluss paramagnetischer Kraftwirkungen auf die Kristallisation in Glassschmelzen*, Diplomarbeit, TU Ilmenau. 2006.
114. Mazzeo R., Roda A., Prati S., *Determination of Titanium and Iron*. Analytical and bioanalytical chemistry, 2011. (21), S. 698-699.
115. Walsh A., *The application of atomic absorption spectra to chemical analysis*. 1955. (7), S. 108-117.
116. Arhangel'skii I., Dunaev A., Makarenko I., Tikhonov N., Tarasov A., *Non-Isothermal Kinetic Methods*. epubli.de, 2013.
117. E698, A., *Standard Test Method for Kinetic Parameters for Thermally Unstable Materials Using Differential Scanning Calorimetry and the Flynn/Wall/Ozawa Method*.
118. Naito, Y., *Application of ferrite to electromagnetic wave absorber and its characteristics*. Microwave Theory and Techniques, IEEE, 1971. MTT-19. S. 65-72.
119. Waldron R., *Theory of a Strip-Line Cavity for Measurement of Dielectric Constants and Gyromagnetic-Resonance Line-Widths*. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 1964. 12(1), S. 123-131.
120. Nicolson M., Ross F., *Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques*. IEEE Transactions of Instrumentation and Measurements, 1970. 19(4), S. 377-382.
121. *Micromeritics Instrument Corporation: AccuPyc 1330 Pycnometer – Analysis Theory*, 1992.
122. Anhalt M., *Magnetische Eigenschaften weichmagnetischer Komposite*. Dissertation, TU Clausthal, 2008.

123. Ounnunkad S., Winotai P., Phanichphant S., *Cation distribution and magnetic behavior of  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ceramics monitored by Mössbauer spectroscopy*. Journal of Electroceramics, 2006. 16(4), S. 363-368.
124. Cheng K.L., Wang Z., *The effect of ultrasound and mechanical stirring on the ion-exchange kinetics*. Mikrochimica Acta, 1982. 78(5-6), S. 399-406.
125. Krieger U., Halbedel B., Räthel J., *Elektromagnetische Modifizierung von Entmischungen in Glasschmelzen*. 50. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium-TU Ilmenau, 2005.
126. Mayor, C., *Untersuchungen zur Herstellung von Bariumhexaferritpulvern mit  $Co^{2+}/Ru^{4+}$ -Dotierung*. Diplomarbeit, Fachgebiet Anorganisch-nichtmetallische Werkstoffe, TU-Ilmenau, 2008.
127. Eo Y., Kim D., Bae B., *Coating of Tetraethylorthosilicate (TEOS)/ Vinyltriethoxysilane (VTES ) Hybrid Solution on Polymer Films*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1998. (13), S. 409-413.
128. Alves J., Baptista J., *The Behavior of Zeta Potential of Silica Suspension*. New Journal of Glass and Ceramics, 2014. (4), S. 29-37.
129. Tadmor R., Frey J., Klein J., *Langmuir*. 2000. (16), S. 9177-9120.
130. Domínguez H., *Self-Aggregation of the SDS Surfactant at a Solid-Liquid Interface*. Colloid Interface Sci. 2010. (345), S. 293-301.
131. Goldman A., *Modern Ferrite Technology*, ed. N.Y. Springer. Vol. 2nd Edition. 2006.
132. Lisjak D., Drofenik M., *Microwave behaviour of ferrite composites*. Mater. Sci. Technol, 2011. (46), S. 2851-2859.
133. Brockmann W., Geiß P., Klingen J., Schröder B., *Klebtechnik: Klebstoffe, Anwendungen und Verfahren*, ed. WILEY-VCH. 2005.
134. Rasche M., *Handbuch Klebtechnik*. Carl Hanser Verlag München Wien, 2012.
135. Halbedel B., Prikhna T., Quiroz P., Schawohl J., Kups Th., Monastyrrov M., *Iron oxide nanopowder synthesized by electroerosion dispersion (EED) – Properties and potential for microwave applications*. Current Applied Physics, 2018 (18), S. 1410-1414.
136. Halbedel B., Schadewald U., Noack B., Naß M., Rickowski B., Täuber A., *Baustoff zur Abschirmung von elektromagnetischen Wellen durch Absorption, Verfahren zu seiner Herstellung sowie dessen Verwendung*. DE10 2014 017 049 A1, angemeldet: 13.11.2014, offengelegt: 19.05.2016, PCT/EP 2015/076385, angemeldet: 12.11.2015, WO2016 075213 A1, offengelegt: 19.05.2016.
137. Polster P., *Untersuchungen zur Mischoxidsynthese von mit Ti substituierten Bariumhexaferritpulvern*. Bachelorarbeit, TU Ilmenau, 2016.
138. Lagaly G., Schulz O., Zimehl R., *Elektrostatisch stabilisierte Dispersionen (DLVO-Theorie)*. In: Dispersionen und Emulsionen. Steinkopff, Heidelberg, 1997.